Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Die Silikatschmelzen

(Erste Mitteilung)

von

C. Doelter,
k. M. k. Akad.

(Mit 7 Textfiguren.)

(**Vorgelegt in der Sitzung am 18. Februar 1904.**)

Einleitung.

Durch die Fortschritte der physikalischen Chemie wird auch neues Licht auf die Natur der Silikatschmelzen geworfen. Es ist jedoch nicht zulässig, die Theorien ohne nähere Prüfung auf die Silikate zu übertragen, da Abweichungen namentlich von den für verdünnte Lösungen gültigen Gesetzen möglich sind.[1]

Ich halte es für unbedingt notwendig, ein großes Material von Beobachtungen und Messungen zusammenzutragen, ehe die Theorie der Silikatschmelzen in Angriff zu nehmen ist, obgleich ich nicht verkenne, daß theoretische Betrachtungen, wie sie z. B. Meyerhoffer[2] angestellt hat, von großer Wichtigkeit sein können, indem sie das Augenmerk auf die eutektischen Mischungen lenken; doch zeigen gerade meine Beobachtungen, daß hier nicht dieser einzige Gesichtspunkt entscheidet. Was die Ausscheidungsfolge anbelangt, so wird die Anwendung physikalisch-chemischer Theorien ganz von Nutzen sein, um die empirisch erhaltenen Resultate zu erklären. Nötig sind aber

---

[1] Man vergleiche den wichtigen Aufsatz Bodländer's, N. J. f. Mineral., Beil., Bd. XII.

[2] Z. f. Kristall., Bd. 37, 1902.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Beobachtungen der Ausscheidungsfolge und Messung der Temperaturintervalle, in welchen die Ausscheidung erfolgt. Hiebei kann man sich aber mit der Untersuchung erkalteter Schmelzen nicht begnügen, man muß, wie es hier zum ersten Male geschieht, die Vorgänge direkt unter dem Mikroskop beobachten, unter gleichzeitiger Messung der Temperaturen. Erst wenn für verschiedene Mischungen Diagramme angefertigt sind, wird man das Material sichten und zu einer endgültigen Theorie gelangen können.

Rosenbusch[1] hat für die Reihenfolge der Mineralausscheidungen in Eruptivgesteinen zwei Sätze aufgestellt:

1. Die kristallinen Ausscheidungen in einem eruptiven Silikatmagma folgen sich nach abnehmender Basizität derart, daß in jedem Augenblicke der Gesteinsbildung der noch vorhandene Kristallisationsrest saurer ist als die Summe der bereits auskristallisierten Verbindungen.

a) Zuerst kristallisieren die Erze und andere Übergemengteile, Apatit, Spinell;

b) dann folgen die Mg- und Fe- oder CaMg-, CaFe-Silikate Olivin, Biotit, Augit etc., wobei Orthosilikate vor den Metasilikaten entstehen;

c) hierauf die Feldspate und ihre Vertreter;

d) der Quarz.

2. Der zweite Satz lautet:

Die relativen Mengen der in einem eruptiven Silikatmagma vorhandenen Verbindungen wirken bedingend auf die Reihenfolge ihrer Ausscheidungen insofern, als im allgemeinen die in geringeren Mengen vorhandenen früher auskristallisieren.

H. J. Vogt gelangt 1884 beim Studium der Schlacken zu dem Resultate, daß die Mineralbildung im Schmelzfluß abhängt von der chemischen Zusammensetzung der Durchschnittsmasse. Die Schwankungen in den physikalischen Bedingungen üben nur einen innerhalb enger Grenzen sekundär modifizierenden Einfluß aus.

Lagorio[2] kommt zu ähnlichen Resultaten wie Rosenbusch, doch hält er dafür, daß die Ursache nicht in der

[1] Mikroskopische Physiographie der Mineralien, zweite Auflage, Stuttgart.

[2] Tschermak's Mineralog. Mitteilungen, Bd. VIII, 1887.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Basizität zu suchen sei, sondern in dem Mengenverhältnis der Bestandteile und der chemischen Affinität in dem Sättigungsgrad. Je schwerer eine Verbindung eine Lösung sättigt, desto später scheidet sie sich aus und in desto größerer Menge kann sie von der Lösung aufgenommen werden. Es liegt also die Ursache der Reihenfolge in der Natur der Basen und der Löslichkeit ihrer Verbindungen. Die alkalischen Erden sind der Kieselsäure gegenüber stärker als die Alkalien, daher scheiden sich Olivin und Augit früher aus.

Auf derselben Basis bewegt sich Morozewicz[1], der so ziemlich zu demselben Resultate der Ausscheidungsverhältnisse wie Lagorio kommt. Er macht aber auch auf den Einfluß der Temperatur und der Abkühlungsdauer aufmerksam und auf die Differenzen bei rascher und langsamer Abkühlung. Es ist nicht möglich, die Resultate dieser Arbeit im Detail aufzuzählen; zu einem Ausscheidungsgesetz führten sie begreiflicherweise nicht, da eben sehr viele Ursachen die Ausscheidung beeinflußen. Von besonderem Interesse sind seine Beobachtungen über Ausscheidung von Tonerde.

Die Resultate dieser Untersuchungen von Morozewicz gehen dahin, daß mit Tonerde gesättigte Silikatmagmen solche sind, in welchen das Verhältnis der Tonerde zu den Basen der Alumosilikate = 1 ist, solche gesättigte Alumosilikatmagmen von gemischtem Typus $(K_2Na_2Ca)O \,.\, Al_2O_3 \,.\, n\,SiO_2$ ($n = 2$ bis 13) sind bei hoher Temperatur fähig, Tonerde zu lösen und übersättigte Lösungen zu bilden. Während reine NaAl-Silikatmagmen stark Tonerde lösen, sind kalkreiche, weniger reine Kalkmagmen nicht befähigt, Tonerde zu lösen. Die übersättigten Alumosilikatlösungen, sowohl gemischte wie einfache, von der Zusammensetzung $(K_2Na_2Ca)O$, $m\,Al_2O_3$, $n\,SiO_2$ (wobei wieder $n = 2$ bis 13 ist) scheiden den ganzen Überschuß $m-1$ von Tonerde in Korundform aus, wenn sie nicht etwa viel MgO $n\,FeO$ enthalten und wenn n nicht größer als 6 ist, dagegen in Spinellform, wenn sie mehr als $^1/_2\,\%$ MgO und FeO enthalten oder wenn $n > 6$ und wenn Magnesia nicht enthalten ist, in Sillimanitform.

[1] Tschermak's Mineralog. Mitteilungen, Bd. XVIII, 1898.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

(In Bezug auf die Ausscheidung von Spinell machte Michaela Wutschnik die interessante Beobachtung, daß ein Gemenge von Anorthit und Magnetit, Spinell [Ca-Pleonast] ausscheidet; ich komme darauf später zurück.)

Lagorio und Morozewicz[1] haben das Verdienst, das Massenwirkungsgesetz bei der Ausscheidung herangezogen zu haben.[2]

Vogt[3] wendet sich gegen die Bezeichnung von Morozewicz der Schmelzflüsse $NaAlSiO_4$, $CaAl_2Si_2O_8$, $NaAlSi_3O_8$ etc. als »mit Tonerde gesättigte Silikatmagmen«, denn Silikat und Tonerde beziehungsweise Aluminat sind völlig ineinander löslich, da die betreffenden Schmelzmassen aus Lösungen von Al_2O_3 und den Silikaten seien.

Die Versuche von Morozewicz beziehen sich mehr auf Mineralien, die in Eruptivgesteinen seltener auftreten, wie Korund, Spinell, Sillimanit, Cordierit, daneben auch auf solche, welche unter Zuhilfenahme von Schmelzmitteln entstehen.

In einer vor wenigen Tagen erschienenen Arbeit hat Vogt[4] seine früheren Arbeiten auf Grund der Prinzipien der physikalischen Chemie aufgenommen und stützt sich hiebei auch auf meine Schmelzpunktsbestimmungen. Die Untersuchungen

---

[1]) Die Temperaturbestimmungen von Morozewicz können unmöglich richtig sein, er will unter 700° noch Mineralausscheidungen erhalten haben. Dagegen ergeben meine genauen Temperaturmessungen, daß unter zirka 900° keine Kristallbildung in trockenen Schmelzen von Silikaten mehr erfolgt. Überhaupt machte man sich noch vor kurzer Zeit ganz falsche Ideen von den Temperaturen der Erstarrung und des Schmelzens der Mineralien. Der Schmelzpunkt des Korund wird noch von Morozewicz auf 2250° angegeben, er beträgt aber kaum 1800°, vielleicht nur 1700°. Morozewicz erwähnt auch bei Besprechung der Arbeiten Fouqué's und Michel-Lévy's, daß sie Erstarrung zwischen 1100 und 1700° beobachteten. Alle diese Temperaturangaben beruhen nur auf Schätzungen. Es ist von Wichtigkeit festzustellen, daß, wie aus meinen Untersuchungen unter dem Mikroskop hervorgeht, die Ausscheidung der Mineralien auf ein enges Temperaturintervall begrenzt ist, zirka 930 bis 1180°.

[2] In dissoziierten Lösungen ist nach Arrhenius (Elektrochemie, p. 159) eine Abweichung vom Massenwirkungsgesetze bemerkbar.

[3] L. c. p. 84.

[4] Die Silikatschmelzlösungen. Christiania, 1903.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

sind nicht abgeschlossen, so daß ein Urteil über den theoretischen Teil, namentlich über die Anwendung des Raoult'schen Gesetzes und der vant'Hoff'schen Formel sich nicht geben läßt, ich muß aber bemerken, daß einige Sätze J. Vogt's mit meinen Schmelzpunktsbestimmungen von Gemengen im Widerspruche stehen; ich verschiebe aber die Kritik bis zum Erscheinen der Fortsetzung jener Arbeit.

In anderer Hinsicht stimmen meine bereits vor längerer Zeit begonnenen und unabhängig von den seinen durchgeführten Untersuchungen, welche auch teilweise von andern Gesichtspunkten ausgehen, doch vielfach überein, insbesondere in Bezug auf die Massenwirkung. Das im Überschuß vorhandene Silikat hat die Tendenz, sich zuerst auszuscheiden, aber von dieser Regel gibt es vielerlei Ausnahmen, die näher betrachtet werden sollen. Nur wenig hängen sie mit den Schmelzpunkten zusammen; ein Gesichtspunkt, der sehr alt ist und den nun auch Vogt betont; aber es sind noch andre Momente, die in Betracht kommen, wie ich zeigen werde. Vogt's und meine Arbeiten ergänzen sich, da ich mich hauptsächlich mit den in den natürlichen Gesteinen enthaltenen Mineralien: Magnetit, Albit, Labrador, Anorthit, Olivin, Leucit, Diopsid, Tonerdeaugit, Orthoklas respektive deren Gemenge befaßte, während Vogt's Untersuchungen sich in der Mehrheit auf die Mineralien der Schlacken beziehen: Wollastonit, hexagonales Kalksilikat, Rhodonit, Melilith, Ackermanit, Fayalit, Tephroit, Magnetit. Vogt's Arbeit beruht auf den Schlackenanalysen Ackerman's und auf mikroskopischen Untersuchungen derselben, dann auf den Resultaten bisher noch nicht veröffentlichter Schmelzpunktsbestimmungen von Gemengen jener Mineralien.

Wichtige Ansichten über die Erstarrungsfolge hat auch Löwinson-Lessing[1] geäußert.

Zu erwähnen wäre der Vollständigkeit halber noch eine Arbeit von Schweig,[2] die sich mit der Differentiation der Magmen beschäftigte, der Verfasser stellte Versuche mit einem

---

[1] Congrès géolog. Internat., VIII. Session.

[2] Inauguraldissertation, Jena 1903.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Glase an, welchem er verschiedene Mengen von SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO zusetzt, um den Sättigungsgrad zu erhalten. Er schließt aus der Untersuchung von Barus und Iddings, daß die Silikatschmelzflüsse Elektrolyte sind, daher alle für diese gefundenen Gesetze auch für die Gesteinsmagmen gelten. Die Sättigung der Magmen hat auch Linck[1] in einem Falle studiert.

Meine eigenen früheren Arbeiten befaßten sich teilweise mit der Umschmelzung von Gesteinen, teils ohne, teils mit Zuhilfenahme von Schmelzmitteln (Mineralisatoren), denen sich eine Reihe von Untersuchungen meiner Schüler anschlossen; ferner mit der Umschmelzung von Mineralien.

Im Jahre 1899 begann ich mit der Bestimmung der Schmelzpunkte der Mineralien, die ich bis heute fortgesetzt habe; das schien mir vor allem nötig, um die Ausscheidung der Mineralien zu studieren und daß sie nicht vergeblich waren, zeigt die neueste Arbeit von Vogt.

Ferner suchte ich die Löslichkeit der Mineralien[2] im Magma durch Vergleiche der Löslichkeitsgeschwindigkeit zu schätzen und auch die gegenseitigen Löslichkeitsverhältnisse gesteinsbildender Mineralien annähernd allerdings mehr qualitativ zu bestimmen; dabei kam ich zu dem Resultate, daß bei steigender Temperatur die Löslichkeit bedeutend wächst und daß gerade Mineralien von sehr hohem Schmelzpunkt zumeist (wenn auch nicht in allen Magmen) löslicher sind.[3]

Vor allem habe ich bereits im Jahre 1901 versucht, die Schmelzpunkte von Mineralgemengen zu bestimmen, wobei ich zu dem Resultate kam, daß die Schmelzpunkte ungefähr dem arithmetischen Mittel der Komponenten entsprechen und nicht unter den Schmelzpunkten der leichter schmelzbaren Komponenten liegen; nur bei einer quarzhaltigen Mischung war die Temperatur ungefähr die der niedrigst schmelzenden Komponente. Dagegen kon-

[1] Zentralblatt, 1903.

[2] Tschermak's Mineralog. Mitteilungen, Bd. XX, 1901.

[3] Zentralblatt für Mineralogie, 1902.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

statierte ich, daß bei glashaltigen Gesteinen die Schmelzpunkte niedriger liegen als die der Komponenten, was ich der Glasbasis zuschrieb.[1]

Gleichzeitig begann ich damals bei umgeschmolzenen Gesteinen die Ausscheidungsfolge zu untersuchen. So konstatierte ich bei umgeschmolzener Vesuvlava, daß bald Olivin, bald Magnetit, bald Leucit zuerst sich ausscheiden. Es ist dies wahrscheinlich der Unterkühlung einerseits, dem Vorhandensein von Impfmitteln andrerseits (Leucit) zuzuschreiben. Bereits früher hatte ich nachgewiesen, daß bei der Umschmelzung von Gesteinen oft andere, dem Bestande derselben nicht angehörige Verbindungen entstehen.[2]

Ich suchte dann die Löslichkeit der einzelnen Mineralien ineinander und die Ausscheidungsfolge binärer Gemenge experimentell zu bestimmen; dies ist in einer ersten Arbeit von Dr. Lenarčič geschehen und wird von mir sowie von Fräulein Michaela Wutschnik fortgesetzt. Die Resultate letzterer, welche separat veröffentlicht werden, habe ich zum Teil bei meinen theoretischen Erörterungen mit einbezogen.

Es ist wohl ziemlich unbestritten, daß man zweierlei Silikatschmelzen unterscheiden muß, die trockenen und die unter Wasser geschmolzenen, doch haben wir es nie mit reinem Wasser zu tun, sondern mit Wasser und mit einer Anzahl von Verbindungen, insbesondere mit jenen Stoffen, welche man Mineralisatoren genannt hat oder vielmehr, da die Temperatur des Magmas die des kritischen Punktes des Wassers überschreitet, haben wir es mit Wasserdampf und den gasförmigen oder flüssigen Fluoriden, Chloriden, Wolframiaten, Boraten, Phosphaten etc. zu tun. Es ist zwar vereinzelt, z. B. von Morozewicz,[3] der Einfluß von Mineralisatoren überhaupt geleugnet worden, aber zahlreiche Versuche[4] haben bewiesen, daß in Gegenwart von Mineralisatoren viele Mineralien, wie Quarz,

---

[1] Tschermak's Mineralog. Mitteilungen, Bd. XX, 308.

[2] Vergl. K. Bauer, N. J. f. Mineral., Beil., Bd. XII, 566.

[3] Tschermak's Mineralog. Mitteilungen, Bd. XVIII, 1899.

[4] K. Schmutz, N. J. f. Mineral., 1897, II, 124; K. Bauer, ibid., Beilage, Bd. XII; K. Petrasch, ibid., Beilage, Bd. XVII, 1903.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Orthoklas, Granat, Glimmer, Wollastonit, welche ohne diese gar nicht oder nur ausnahmsweise sich bilden.[1]

Die gegenwärtigen Untersuchungen beziehen sich jedoch nicht auf solche Schmelzen, sondern nur auf trockene Schmelzen, ohne Beifügung irgend welcher Schmelzmittel; solche können mit den verhältnismäßig rasch erstarrten Laven verglichen werden, während die andere Klasse von Versuchen unter Bedingungen ausgeführt wurde, die eher denen der Tiefengesteine sich nähern, wenngleich die Einwirkung des Wasserdampfes auch hier einen Unterschied bedingt. Die Zeitdauer meiner Versuche betrug meist 10 bis 12 Stunden, im Gegensatze zu den Vogt'schen, die[2] nur 60 bis 90′ betrug. Ob darin ein prinzipieller Unterschied liegt, ist schwer zu sagen, aber gewisse Mineralien, wie Ca-Spinell werden sich bei meinen Versuchen schwerer bilden, da solche nur bei rascher Abkühlung entstehen. Ich glaube immerhin annehmen zu dürfen, daß die kurze Abkühlungsdauer der Schlacken einen Unterschied in den Resultaten bedingen muß, wie das auch Vogt ebenfalls glaubt. Allerdings dürfte Spinell mitunter auch bei langsamerer Abkühlung möglich sein.

Die Experimentaluntersuchungen, deren Resultate ich hier veröffentliche, beziehen sich

1. auf die Schmelzpunkte von Mineralgemengen und von festen Lösungen dieser Mineralien respektive auf deren Schmelzpunktserniedrigungen und auf neue Schmelzpunktsbestimmungen;

2. auf Beobachtungen der Ausscheidungsfolge der Mineralien in synthetisch dargestellten Schmelzen und auf den Einfluß des Mengenverhältnisses;

---

[1] Morozewicz, l. c. p. 9, sucht die Bildung dieser und ähnlich gebildeter Mineralien durch den Druck zu erklären. Nach den neueren Forschungen spielt Druck nur eine untergeordnete Rolle und wird hoffentlich die so lange geübte Tendenz, dem Druck bei dieser Mineralbildung einen wesentlichen Einfluß zuzuschreiben, unterbleiben. Auch die Versuche Oetling's zeigen die geringe Einwirkung des Druckes. Maßgebend sind Wasser und die Mineralisatoren.

[2] L. c. p. 6.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

3. auf direkte Beobachtung des Ausscheidens der Mineralien unter dem Mikroskop;

4. auf den Einfluß der Dissoziation auf die Ausscheidung und den Einfluß des Impfens.

Die Silikatschmelzen als Lösungen betrachtet.

Die trockenen Silikatschmelzen können mit Lösungen[1] verglichen werden. Auf diesem Standpunkte bin ich schon 1890 gestanden, doch habe ich damals den Einfluß der Schmelzpunkte als teilweise maßgebend erachtet. Wenn auch der Einfluß des Schmelzpunktes absolut nicht mehr als bedeutend gelten kann wie ehedem, als man die Ausscheidungsfolge als allein abhängig vom Schmelzpunkte erachtete, so erscheint doch die theoretische Behauptung Brauns[2] und W. Meyerhoffer's, daß letztere absolut einflußlos sei, nicht ganz einwandfrei, wie die Experimente zeigten. Auch Vogt, welcher in einer ersten Abhandlung die Ausscheidungsfolge als nur von der chemischen Zusammensetzung abhängig erachtete und die physikalischen Momente ausdrücklich als von sekundärem Einflusse bezeichnete, erkennt nun eine Abhängigkeit vom Schmelzpunkte an. Ich glaube aber, daß der Einfluß der Schmelzpunkte doch nur ein geringer sekundärer ist (vergl. darüber unter p. 234 bis 239). Bedeutung kommt ihm nur bei der Ausscheidung isomorpher Mischlingskristalle zu.

Schmelzlöslichkeit der Mineralien.

Ich suchte bereits vor längerer Zeit[3] den Einfluß der schmelzenden Magmen auf verschiedene Mineralien festzustellen, später stellte ich verschiedene Versuche an, um bei verschiedenen Verbindungen die Löslichkeit verschiedener Magmen zu eruieren,[4] wie dies auch Lagorio[5] in ähnlicher

---

[1] C. Doelter, Chemische Mineralogie, p. 214. »Die Erstarrung der Mineralverbindungen scheint eine Abscheidungserscheinung wie aus einer Lösung zu sein und ist daher die chemische Zusammensetzung der Schmelze maßgebend.«

[2] Tschermak's Mineralog. Mitteilungen, 17, 1897.

[3] Doelter und Hussak, N. J. f. Mineral., 1884.

[4] Tschermak's Mineralog. Mitteilungen, Bd. XX.

[5] Z. f. Kristall., Bd. XXIV.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Weise durchgeführt hat; bei solchen Versuchen, welche die Widerstandsfähigkeit der Mineralien der lösenden Wirkung der Magmen gegenüber betreffen, wird vom Standpunkte der physikalischen Chemie weniger Bedeutung beigelegt werden, da sie keine Gleichgewichte betreffen; sie sind aber in petrogenetischer Hinsicht doch von Wert.

Nachdem noch einige qualitative Versuche[1] ergeben hatten, daß die lösende Wirkung der einzelnen Mineralien wie auch der Magmen eine verschiedene ist und bei verschiedenen Temperaturen große Unterschiede zeigt, wurde direkt die gegenseitige Löslichkeit quantitativ bestimmt und von Lenarčič für die Verbindungen Magnetit-Labrador, Augit-Labrador zu versuchen begonnen. Es ergab sich, daß zumeist basische Schmelzflüsse stärker wie saure lösen.

Die Löslichkeit hängt natürlich von der Temperatur ab; nehmen wir zwei vollkommen mischbare Flüssigkeiten und lassen wir sie abkühlen, so wird entweder eine Trennung beider erfolgen oder wir bekommen ein homogenes Glas. Letzteres können wir nur bekommen, wenn die beiden Körper ineinander auch im festen Zustande löslich sind. Es hängt das jedoch zum Teil von der Unterkühlung ab und auch von der Eigenschaft des spontanen Kristallisationsvermögens.

Wenn sich Magnetit vor Albit beim Erstarren ausscheidet, so zeigt das, daß er nicht mehr von Albit in jenen Proportionen gelöst ist.

Ein anderer Weg zur Eruierung der Löslichkeit ist der des Hineingehens einer Verbindung in eine andere kristallisierte; in der Bildung von anormalen Mischlingskristallen (siehe p. 202).

Jedenfalls kommt man zu dem Resultate, daß die festen Lösungen, die man durch Zusammenschmelzen von Mineralien unter Rühren und bei rascher Abkühlung erhält, nur bis zu einer gewissen Grenze homogen respektive amorph sind und daß bei Überschreitung dieser Grenze sich Mineralien ausscheiden. Die beiden in solchen Fällen angewandten Mineralien sind also nicht in allen Proportionen mischbar, sondern es existiert ein Sättigungsgrad, der experimentell feststellbar ist.

[1] Zentralblatt für Mineralogie, 1902, Nr. 7.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Die Löslichkeit ist aber nicht immer genau meßbar, da sich in der flüssigen Schmelzlösung chemische Reaktionen vollziehen, die Anlaß zur Bildung von dritten Körpern geben, dadurch wird die theoretische Darstellung nach den Gleichgewichtsgesetzen erschwert.

Verhältnis eines Minerals zu seiner festen Schmelze.

Von Wichtigkeit für die nachfolgenden Ausführungen ist die Frage, wie sich ein kristallisiertes Mineral zu dem Glase verhält, welches durch Schmelzen des ersten entsteht.[1] Wir wissen, daß die glasige Modifikation andere Eigenschaften besitzt als die kristallisierte; die amorphe hat einen größeren Energieinhalt als letztere.[2]

Es tritt ferner die Frage auf, ob das Glas eines Silikates, durch Schmelzen eines Minerals erhalten, dieselbe Zusammensetzung hat; wahrscheinlich treten drei Fälle auf:

1. Bei Augit, Labrador, Leucit, Nephelin wird dasselbe Mineral beim Abkühlen sofort wieder erhalten.

2. Es wird nur ein Glas erhalten, z. B. bei Orthoklas, Albit, niemals Kristalle.

3. Es wird ein Gemenge anderer Mineralien erhalten. Zerfall des Granats und Idokrases in hylotrope Gruppen: Anorthit (Mejonit)+Olivin, oder Umwandlung in eine hylotrope Modifikation: Zerfall der Hornblende in Augit gewöhnlich unter Absonderung von etwas Magneteisen.

Weiter gehören hieher die Abscheidung von Magnetit aus eisenreichem Augit und Olivin beim Schmelzen.[3] Die Umwandlung des Kaliglimmers in Leucit und Orthoklas u. a.

Beim Zusammenschmelzen von Labrador und Magnetit bildet sich Hedenbergit, hier stammt das Eisen aus dem Magnetit, die Kieselsäure und der Kalk aus dem Labrador.

Akmit und Orthoklas ergibt Glas und Magnetit, letzterer stammt aus dem Akmit.

$$(Na_2Fe_2^{III}Si_4O_{12});$$

[1] Diese Frage wird merkwürdigerweise von Vogt gar nicht berührt; er scheint ohne weiters anzunehmen, daß die Schmelze die Lösung des Minerals darstellt, da er die Differenz der Eigenschaften beider nicht erwähnt.

[2] Tammann, Schmelzen und Kristallisieren.

[3] Oft schon vor Eintritt des Schmelzens.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

das FeO war nicht vorhanden, muß durch Reduktion von Fe_2O_3 gebildet sein.

Aus Anorthit und Magnetit kann sich der mit letzterem isomorphe Kalkspinell bilden. Das Ca stammt aus Anorthit, das Fe^{III} aus Magnetit.

Bei dem Zusammenschmelzen von Mineralien bilden sich häufig dritte Verbindungen, welche zumeist mit keinen der ersteren isomorph sind. Die Abscheidung kann aus einer einzigen Komponente erfolgen (Magnetit aus Augit), viel häufiger aber aus beiden. Dieser Fall ist am wenigsten erklärt worden.

Viele synthetische Versuche ergaben beim Zusammenschmelzen von Mineralien Bildung neuer, oder aber ein Mineral gibt beim Schmelzen ein Glas und eine neue Verbindung, oder mehrere kristallisierte Verbindungen; andrerseits kann sich ereignen, daß zwei nicht isomorphe Verbindungen (falls das eine in kleinen Mengen vertreten ist) zu einer gemeinsamen Kristallisation zusammentreten und eine anomale Mischung bilden.

Es ist daher von großer Wichtigkeit, festzustellen, ob durch Zusammenschmelzen von Mineralien ein weiterer Stoff entsteht.

Dissoziation der Silikatschmelzen.

Die geschmolzenen Silikate sind, wie Barus und Iddings[1] gezeigt haben, Elektrolyte, sie sind also mit elektrisch dissoziierten Lösungen vergleichbar.

Die dissoziierte Lösung gibt Anlaß zur Bildung von Verbindungen; durch chemische Reaktion entstehen in der Schmelzlösung neue Bestandteile und es brauchen sich nicht die früher im festen Zustande vorhanden gewesenen Verbindungen neuerdings aus der Lösung abzuscheiden, es bilden sich neue.

Dies dürfte mit der Dissoziation der geschmolzenen Silikate zusammenhängen, auf die noch zu wenig Rücksicht genommen ist, denn sowohl Vogt wie Morozewicz gehen

---

[1] Ich hatte schon im Jahre 1890 durch Versuche festgestellt, daß eine Elektrolyse von Basalt möglich ist, indem an der einen Elektrode sich eisenoxydreiche Partien ausscheiden.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

hauptsächlich vom chemischen Standpunkte, d. h. von der chemischen Zusammensetzung der ganzen Silikatlösung aus. Auf die Dissoziation der Silikate machte ich bereits aufmerksam, namentlich in Gegenwart der Mineralisatoren. Schon der vor Jahren von mir bewiesene Zerfall des Granats beim Schmelzen in Olivin und Anorthit zeigt die Dissoziation der Verbindung $Ca_3 Al_2 Si_3 O_{12}$[1].

Natur der Silikatschmelzen.

Schmilzt man mehrere Mineralien zusammen, so erhält man eine Lösung, in der die verschiedenen Oxyde FeO, MgO, CaO, Al_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2 dissoziiert sind, außerdem dürften aber noch andere Silikatgruppen in der Schmelzlösung existieren, so z. B. in der Orthoklasschmelze Leucit, nach Ansicht von Prof. Tamman in der Leucitschmelze auch $K_2Al_2Si_2O_8$ und $K_2Al_2Si_6O_{16}$, außerdem noch undissoziierte Moleküle von Leucit.

Jedenfalls ist eine Orthoklas- oder eine Leucitschmelze nicht einfach mit den kristallisierten Varietäten zu identifizieren. In der Schmelze sind verschiedene Molekülgruppen vorhanden und es findet teilweise Dissoziation statt.

Impfversuche.

Impfversuche hatte ich bereits vor einiger Zeit mit Mineralien angestellt, um die Übersättigung aufzuheben, es war dies gelegentlich der Studie über Kristallisationsgeschwindigkeit und neuerdings machte ich beim Studium der Ausscheidungsfolge davon Gebrauch, um Mineralien, welche schwer kristallisieren, zur Abscheidung zu bringen. Aber diese Versuche gelingen nur in wenigen Fällen, nämlich nur in solchen, wo das Impfmineral viel schwerer schmelzbar ist als die zu impfende Lösung und in dieser nicht rasch gelöst wird; bei viskosen Lösungen mißlingt der Versuch zumeist auch, es ist

[1] Der Zerfall des Granats hängt nicht, wie Morozewicz meint, mit dem Verhältnis der Bestandteile zusammen respektive mit dem Tonerdeüberschuß (wenigstens ist dies nicht die Ursache seines Zerfalles), sondern mit der Dissoziation.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

also dieses Mittel, welches so wichtige Resultate geben könnte, nur ausnahmsweise anwendbar. Von großem Interesse war mir eine briefliche Mitteilung Prof. Tammann's in Göttingen, welcher mir mitteilte, daß bei der Dissoziation der Silikate nicht nur freie Ionen und Oxyde, sondern noch andere Alumosilikate sich bilden, welche eventuell durch Impfversuche nachzuweisen waren; er schätzt beispielsweise, daß in $K_2Al_2Si_4O_{12}$-Schmelzlösung außer dieser Verbindung auch noch die Molekülgruppen

$$K_2\,Al_2\,Si_6\,O_{16}$$
$$K\,Al\,Si_2\,O_8$$

vorhanden sein können. Möglicherweise werden sich neue Tatsachen in Verfolgung dieser Gesichtspunkte ergeben.

Der Dissoziationsgrad dürfte aber bei verschiedenen Silikatschmelzlösungen verschieden sein (nicht überall gleich, wie Vogt meint). Ich vermute, daß er bei basischen Silikaten kleiner ist als bei sauren, ebenso wird er sich bei Gegenwart von Mineralisatoren ändern.

Es wären Versuche über die Leitfähigkeit bei verschiedenen schmelzenden Silikaten notwendig, um ein Urteil über ihre Eigenschaft als Elektrolyte zu erhalten.

Impfmittel bei natürlichen Erstarrungsvorgängen.[1]

Gegen die Übertragung der Impfungsmethode auf Naturvorgänge könnte man einwenden, daß in der Natur keine Impfstoffe vorhanden sind; das ist aber nicht richtig, denn es ist sehr wahrscheinlich, daß die Gegenwart von Kristallen erster Generation die Reihenfolge der später sich ausscheidenden Mineralien beeinflußt, denn diese wirken wie Impfkristalle.

Das zeigt auch die Fluidalstruktur; dort, wo sich um einen großen Kristall zahlreiche kleine Kristalle anlagern, liegt Impfwirkung vor. Es ist daher die Übertragung der durch Impfung erhaltenen Resultate auf Naturvorgänge gestattet.

---

[1] Im Zentralblatt 1902, p. 548, machte ich aufmerksam, daß präexistierende Kristalle auf die Ausscheidungsfolge von Einfluß sein können; dies wird nun durch Versuche bestätigt.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Einige einschlägige Versuche zeigen, daß die Ausscheidungsfolge der Mineralien durch vorhandene Impfstoffe beeinflußt werden kann und daß durch Impfen dieselbe geradezu umgekehrt werden kann, wenn auch im andern Falle dieselben versagten. Man kann in manchen Fällen statt des betreffenden Minerals zu Impfzwecken ein isomorphes, schwerer schmelzbares nehmen, da nach Ostwald[1] die Übersättigung durch ein isomorphes Salz ebenso gut aufgehoben werden kann. Ostwald sieht bekanntlich diese Eigenschaft als Charakteristik für isomorphe Verbindungen an. Da in der Feldspatreihe die Schmelzpunkte verschieden sind, so wird man mit Vorteil z. B. Anorthit statt Albit als Impfmittel nehmen.

Meine diesbezüglichen Versuche sind nicht abgeschlossen und sollen in dieser Abhandlung nicht ausführlich behandelt werden, ich will nur einige erwähnen, welche die Wichtigkeit des Gegenstandes zeigen. Orthoklas gibt beim Kristallisieren nur Glas, offenbar weil die Kristallisationsgeschwindigkeit 0 ist infolge der großen Viskosität oder weil bei der Temperatur respektive Unterkühlung, bei welcher spontane Kristallisation eintreten würde, die Viskosität so groß ist, daß keine Kristalle mehr entstehen. Wenn man nun beim Abkühlen mit großen Bruchstücken von Orthoklas impft, so werden dieselben teils allerdings auch geschmolzen, wo es aber gelingt, einzelne derselben davor zu bewahren, entstehen kleine Orthoklaskristalle.

Ferner impfte ich eine Orthoklasschmelze mit Leucit und erhielt in der Nähe der Impfstoffe einzelne Leucite sowie Orthoklase.

Ganz merkwürdige Resultate wurden bei einer Schmelze aus Anorthit und Hedenbergit von Fräulein Wutschnik erzielt. Erstens wurde die Ausscheidungsfolge durch Impfen mit Anorthit zu Gunsten dieses geändert (aber nur in der Nähe des Impfstoffes), der Hedenbergit, der sich sonst bildet, kommt gar nicht zur Abscheidung im Wirkungskreise des Impfminerals, es bildet sich Magnetit und ein andrer Körper. Die Umkehrung der Ausscheidungsfolge kann in einigen Fällen durch Impfung bewirkt werden.[2]

---

[1] Lehrbuch II.

[2] Die Versuche werden gegenwärtig von einem meiner Schüler fortgesetzt.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Einfluß der Unterkühlung.

W. Meyerhoffer machte zuerst auf die Wichtigkeit des eutektischen Punktes aufmerksam und kommt, wie früher Brauns,[1] zu dem Resultate, daß nur die chemische Zusammensetzung der Schmelze, verglichen mit der der eutektischen Mischung, für die Ausscheidungsfolge maßgebend sei. Von großer Wichtigkeit war es überdies, daß Meyerhoffer auf die bei Mineralschmelzen sehr oft auftretende Unterkühlung (Übersättigung) aufmerksam machte.[2]

Die Unterkühlung ist bei vielen Mineralien sehr erheblich und beträgt bis zu 150°. Es tritt also Übersättigung der Schmelze ein und wie Meyerhoffer gezeigt hat, kann durch diese die Ausscheidungsfolge eine ganz andere sein als die von der Theorie geforderte. Man kann die Übersättigung aufheben durch Rühren und Lenarčič hat gezeigt, daß in der Tat bei einem Falle ein entgegengesetztes Resultat eintreten kann, als wenn nicht gerührt wird. Bei meinen Versuchen wurde das ebenfalls konstatiert, doch läßt sich Rühren eben nur solange die Schmelze noch ziemlich viskos ist durchführen. Es wäre nicht unmöglich, daß manches überraschende Resultat der Vogt'schen Versuche dem Mangel an Rühren zuzuschreiben ist, namentlich bei der erwähnten (p. 111) Reihenfolge Olivin-Magnetit und Magnetit-Melilith, welche den Beobachtungen der Petrographen und auch teilweise meinen Versuchen nicht entspricht. In der Natur dürften solche den ohne Rühren vorgenommenen Versuchen analoge Fälle zwar nicht ausgeschlossen sein, z. B. in Gängen, aber doch selten sein, da die Gase Bewegung erzeugen und durch die präexistierenden Kristalle (intratellurische Bildungen) Impfung erzeugt wird. In der Tat kann, wie einige noch nicht abgeschlossene Versuche beweisen, durch Impfung die Ausscheidung in der übersättigten Silikatlösung beeinflußt werden. Diese hebt die Übersättigung auf.

---

[1] Tschermak's Mineralog. Mitteilungen, Bd. 1896.

[2] Bereits W. Ostwald hat übrigens bei Besprechung des Brauns'schen Aufsatzes auf die Unterkühlung die Aufmerksamkeit gelenkt. Zeitschrift für phys. Chemie, XXV., p. 372.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Einfluß der Kristallisationsgeschwindigkeit und des Kristallisationsvermögens.

Wir wissen, daß manche Mineralien aus ihrem Schmelzflusse nicht zur Kristallisation zu bringen sind, z. B. Albit, Wollastonit, Orthoklas, Granat,[1] Glimmer. Welches sind die Ursachen dieses Verhaltens?

Bei den zwei letzteren, sowie einigen andern, ist es der Zerfall in der Schmelzlösung in andere Molekülgruppen, welche stabiler sind bei hohen Temperaturen; erniedrigt man durch Schmelzmittel (Mineralisatoren) die Schmelztemperatur, so können sich die ursprünglichen Mineralien ausscheiden.

Der Einfluß der Mineralisatoren ist hier der, die Entstehungstemperatur herabzusetzen, indem der Schmelzpunkt des Gemenges herabgesetzt wird.

Bei Albit, Orthoklas liegt ein anderer Fall vor, da man jene Mineralien, wie neuerliche Versuche von mir beweisen, zwar nicht aus ihren Schmelzen, wohl aber bei hoher Temperatur aus gemischten Schmelzlösungen (Umschmelzung von Mineralgemengen) erhält.

Ich glaube, daß die Grundursache des Nichtkristallisierens in der Viskosität jener Schmelzen liegt, durch welche die Kristallisationsgeschwindigkeit und wohl auch das spontane Kristallisationsvermögen auf Null reduziert wird. Denn wir sehen, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit bei weniger viskosen Mineralien im allgemeinen größer ist, z. B. bei Augit, bei Olivin, Labrador, als bei viskosen Mineralschmelzen (Nephelin, Leucit); bei sehr viskosen (Albit, Orthoklas, Quarz) ist sie Null. Durch Zugabe von wolframsaurem Kali wird die Kristallisationsgeschwindigkeit, wie die Versuche von Hautefeuille[2] und meine eigenen beweisen, vergrößert. Die Mineralisatoren wirken hier als Verminderer der Viskosität.

---

[1] In der Literatur werden Fälle erwähnt, in welchen sich Granat aus trockenen Schmelzen bildete; ich habe die Versuche wiederholt und jenes Mineral nicht erhalten, ich halte daher die Möglichkeit eines Irrtums nicht für ausgeschlossen.

[2] Nach Untersuchungen von Pickardt sinkt die Kristallisationsgeschwindigkeit durch Zugabe von fremden Beimengungen; hier ist offenbar der gegenteilige Einfluß der Viskositätsverminderung weit größer. (Zeitschrift für phys. Chemie, 43, 1903.) Der Widerstand wird vermindert.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Durch Impfmittel kann Kristallisation hervorgebracht werden.

Die Ausscheidungsfolge der Mineralien.

Eine weitere Untersuchungsreihe enthält Versuche über die Ausscheidungsfolge von Mineralien beim Zusammenschmelzen und langsamen Abkühlen derselben. Solche Versuche wurden zuerst in meinem Laboratorium durch Dr. Lenarčič ausgeführt und dann von mir und Fräulein Michaela Wutschnik weiter fortgesetzt. Die Schmelzmassen werden unter dem Mikroskop untersucht und, wo dies möglich, die Reihenfolge der Ausscheidung festgesetzt.

Das Kristallisationsmikroskop für hohe Temperaturen.

Es war von größter Wichtigkeit, die Ausscheidungsfolge direkt unter dem Mikroskop zu beobachten; doch stellen sich dieser sicher sehr dankenswerten Aufgabe große Schwierigkeiten entgegen, da der Apparat selbst noch vervollkommnet werden soll und auch die Erkennung der ausgeschiedenen Kristalle noch oft mit Schwierigkeiten verbunden ist.

Um die Erstarrungsvorgänge und namentlich auch um die Reihenfolge der Ausscheidungen beobachten zu können und um gleichzeitig die Erstarrungstemperaturen messen zu können, mußte ein Mikroskop konstruiert werden, welches eine Erhitzung auf die Schmelztemperatur hochschmelzbarer Substanzen gestattet respektive mit einem derartigen Erhitzungsapparat versehen ist. Zuerst verband ich einen solchen mit dem Lehmann'schen Mikroskop, bin aber von demselben wieder abgekommen, da die Spiegelpolarisation zu geringe Intensität der Interferenzfarben ergibt und außerdem die Anbringung einer Irisblende, die gerade hier sehr gute Dienste leistet, nicht möglich ist. Ich bin daher zu der Konstruktion eines eigenen Mikroskopes geschritten, über dessen Details ich anderweitig berichten werde, doch kann man allerdings den Erhitzungsapparat nötigenfalls auch bei jedem anderen Mikroskop anbringen.

Der Erhitzungsapparat muß vermittels Elektrizität erwärmbar sein, da man bei Gasbrennern an verschiedenen Punkten der Flamme verschiedene Temperaturen erhält und

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

auch die Messung vermittels des Thermoelementes weniger genau ist. Nach längeren Versuchen erhielt ich durch die Freundlichkeit der Firma W. C. Heraeus in Hanau einen kleinen Ofen, welcher den Anforderungen entspricht. Er besitzt bei zylindrischer Form die Größe des Objekttisches und eine Höhe von zirka 50 *mm*, er ist nach demselben Prinzip konstruiert, wie die größeren vertikalen Öfen dieser Firma.[1] Die Heizung erfolgt durch eine Platinspirale. Das Lumen des Ofens hat zirka 15 *mm* Durchmesser. Der Ofen wird auf den Tisch des Mikroskopes gestellt und ist auch mit ihm drehbar, Asbestplatten schützen oben wie unten die metallischen Teile des Mikroskopes. Die Linse liegt wie bei dem Lehmann'schen Apparate in einer Metallspirale, durch welche Wasser geleitet wird, das zuvor durch eine Kältemischung von zirka — 18° geflossen ist. Trotzdem die Entfernung zwischen dem Ofen und der Linse nur 5 *mm* betrug, wurde letztere kaum warm. Oben und unten wird die Öffnung des Ofens durch Quarzplatten verschlossen, das Thermoelement wird von unten hereingeführt und ist unmittelbar mit dem Objektträger in Berührung. Dieser besteht wieder aus einem Schälchen aus geschmolzenem Quarz, welches von oben an Quarzfäden oder Platindrähten eingeführt wird, eventuell gibt man dem Objektträger die Form des Savonetteglases, man kann den Objektträger an einer beliebigen Stelle des Ofens festmachen, je nach der Vergrößerung, welche man anwendet. Der untere Nikol wird speziell abgekühlt.

Die erzielbare Temperatur betrug anfangs kaum 1200°, konnte aber jetzt infolge kleiner Umänderungen des Ofens bis nahezu 1300° gebracht werden. Für die gelungene Konstruktion des Ofens sage ich der Firma W. C. Heraeus und insbesondere Herrn Dr. Küch meinen besten Dank. Die Regulierung der Temperatur durch einen passenden Widerstand ist sehr leicht möglich und man kann auf 10° einstellen und sehr lange die Temperatur konstant erhalten. (Statt einer Quarzplatte kann man in manchen Fällen unten den Ofen auch durch eine Glimmerplatte, durch welche die Drähte des Thermoelementes durchgehen, absperren.)

---

[1] Siehe C. Doelter, Zentralblatt für Mineralogie, 1902.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Anwendung des Mikroskopes zur Beobachtung der Ausscheidungsfolge.

Der direkten Beobachtung der Ausscheidungsfolge stehen größere Schwierigkeiten entgegen, da die Interferenzfarben nicht

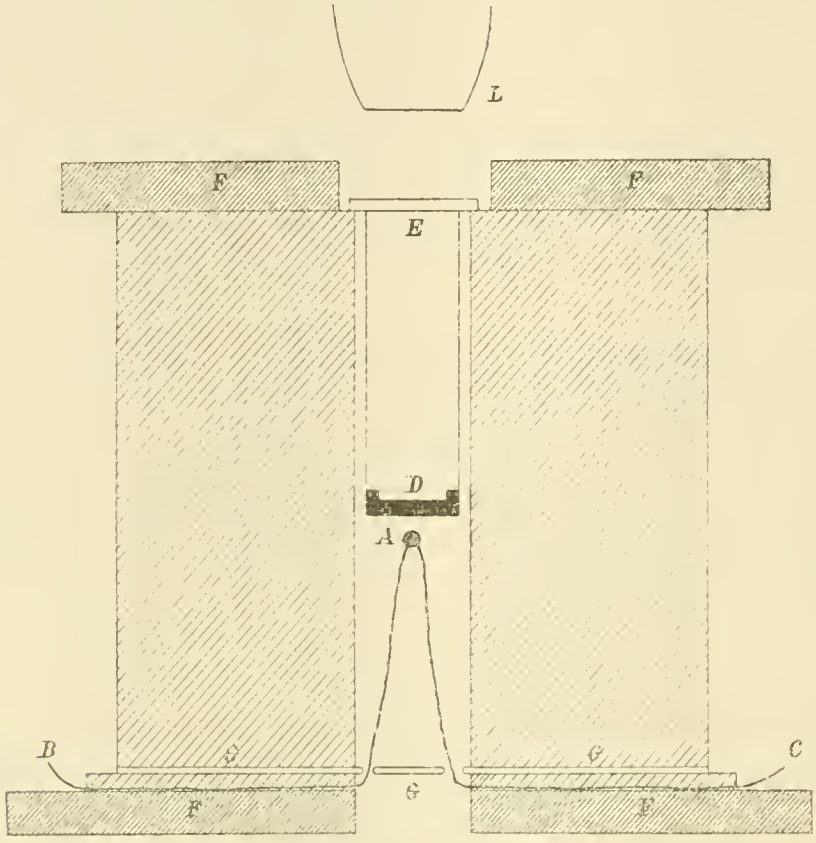

Fig. 1.

L Mikroskoplinse.
E Quarzplatte.
D Quarzschale.
AB, *AC* Drähte des Thermoelementes.
G Quarzplatte.
F Asbestplatten.

mehr gut zu beobachten sind und daher auch die Auslöschung nicht gemessen werden kann. Es hängt dies nicht nur damit zusammen, daß das Gesichtsfeld rot gefärbt erscheint, denn auch durch ein Einschalten von grünem Glas wird die Farbe nicht hervortreten, sondern wahrscheinlich damit, daß die Kristalle bei sehr hoher Temperatur sich darin fast wie isotrop verhalten.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Man ist daher auf die Unterscheidung vermittels der Brechungsexponenten und der Kristallformen angewiesen, was allerdings in vielen Fällen genügt. Wo aber dies nicht der Fall ist, wird nachträgliche Untersuchung der Kristalle Dienste leisten, insbesondere aber verbunden mit photographischer Aufnahme in verschiedenen Stadien der Abkühlung respektive bei verschiedenen Temperaturen. Man verwendet am besten zum Studium der Ausscheidung Dünnschliffe der betreffenden Schmelzen.

Als wichtiges Resultat der bisherigen noch sehr spärlichen Versuche ergibt sich unter anderem, daß die Ausscheidung der untersuchten gesteinsbildenden Mineralien erst bei 1180 bis 1150° beginnt und meistens bei 950° endet; unter 900° ist alles starr.

Schmelzpunktserniedrigung von Silikaten.

Nach dem Verhalten anderer Körper zu schließen, müßte bei dem Zusammenschmelzen von Silikaten eine Erniedrigung des Schmelzpunktes des Gemenges unter den der niedrigst schmelzenden Komponente stattfinden; dies ist jedoch, wie mich bereits frühere[1] Versuche gelehrt, nicht der Fall. Zahlreiche Beobachtungen zeigen, daß eine Schmelzpunktserniedrigung bei Silikatgemengen nicht eintritt.

Anders verhalten sich jedoch die Gläser, welche man durch Zusammenschmelzen von Silikaten erhält. Diese folgen den Lösungsgesetzen, man darf also die Silikate nicht mit ihren Gläsern identifizieren. Schmilzt man Mineralgemenge bis zu vollständigem Gleichgewicht unter Rühren und stellt dadurch eine solche feste Lösung her, so erhält man für diese Schmelzpunktserniedrigungen wie bei flüssigen Lösungen und könnte eventuell auf diese die Lösungsgesetze anwenden. Aber es muß betont werden, daß solche Lösungen doch nicht mit den Mineralien völlig ident sind, da das erhaltene Glas einen andern Körper, physikalisch verschieden von dem Mineral, darstellt. Man muß also von Schmelzpunktserniedrigungen der Mineralgläser, nicht aber der Mineralien sprechen. Man muß diese

[1] Tschermak's Mineralog. Mitteilungen, Bd. XX, 1891.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Gläser als labile Modifikationen der kristallisierten Verbindung auffassen, sie hat niederen Schmelzpunkt und überhaupt größeren Energiegehalt.

Es scheint unter den vielen Mineralkombinationen nur wenig Ausnahmsfälle zu geben, in welchen eine Erniedrigung des Schmelzpunktes des Gemenges unter den der niedrigeren Komponente vorkommt. Dieser Fall wurde bei den Untersuchungen von M. Wutschnik bei den Gemengen Olivin-Albit gefunden, die Schmelzpunktserniedrigung des Gemenges 1 Olivin 1 Albit beträgt zirka 20° unter dem Schmelzpunkt des Albites, bei den in andern Verhältnissen gemischten Mengen war sie 10 bis 0°. Dieser Fall soll an einem andern Orte besprochen werden.

Der Beweis, daß Mischungen von Mineralpulvern nicht unter dem Schmelzpunkt der niedriger schmelzenden Komponente schmelzen, kann ohne pyrometrische Messung dadurch erbracht werden, daß man gleichzeitig, in welchem Ofen immer, das Mineral und das innige Gemenge nebeneinander erhitzt; man kann sich dann überzeugen, daß das Gemenge später flüssig wird, als das niedrig schmelzende Mineral; nur bei sehr nahe schmelzenden Mineralien ist es wegen der Messungsfehler schwieriger zu entscheiden, ob eine oder die andere Mischung etwa um einige 10° niedriger als die untere Komponente schmilzt; wo aber größere Differenzen eintreten, ist das leicht sicherzustellen.

Dagegen ging schon aus meinen ersten Schmelzpunktsbestimmungen[1] von glashaltigen Basalten und ähnlichen Gesteinen hervor, daß solche Gesteine einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen, als die niedrigst schmelzende Komponente, obgleich auch hier wieder, wie oben bemerkt, es vorkommt, daß beim Schmelzen des Gesteins noch viele ungeschmolzene Einzelbestandteile vorhanden sind.

Erster Versuch. Ein Gemenge von gleichen Mengen Hedenbergit und Anorthit

wurde gleichzeitig mit reinem Hedenbergit im elektrischen Horizontalofen geschmolzen, wobei sowohl die Mischung als

[1] Siehe Tschermak's Mineralog. Mitteilungen, Bd. XX.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

auch der reine Hedenbergit in Tetraeder geformt wurden und unmittelbar nebeneinander gestellt waren, damit kein Temperaturunterschied eintreten konnte. Bei 1080° tritt der Punkt T_1 für Hedenbergit ein, das Gemenge war noch nicht gefrittet.

Bei 1120° war das Hedenbergittetraeder an den Kanten ganz abgeschmolzen, das Gemenge nur stark gefrittet.

Bei 1150° wurde wieder nachgesehen; der Hedenbergit war zu einem Meniskus geschmolzen, während das Gemenge noch nicht einmal auf der Unterlage angeschmolzen war, es trat hier der Punkt T_1 ein, den der Hedenbergit schon bei 1080° zeigte. Bei 1200° war das Gemenge geschmolzen.

Zweiter Versuch. Gleichzeitiges Schmelzen eines Diopsid-Albitgemenges und von reinem Albit.

Ein inniges Gemenge von 2 Albit und 1 Diopsid, in Tetraeder geformt, wurde gleichzeitig und neben einem solchen von Albit erhitzt. Bei 1150° beginnt die Schmelzung des Albites, bei 1170° war derselbe ganz geschmolzen. Die Frittung des Gemenges begann bei 1180°, während dieses erst bei 1200° geschmolzen war.

Dritter Versuch. Gleichzeitiges Erhitzen eines Akmit-Orthoklasgemenges und von Akmit.

Die Ausführung des Versuches erfolgte wie bei Versuch 1 und 2. Für Akmit erhält man

$$T_1 = 960°,$$
$$T_2 = 980°.$$

Bei 1000° war Akmit zu einem Meniskus zusammengeschmolzen.

Das Gemenge, bestehend aus 2 Orthoklas und 1 Akmit, zeigte bei dieser Temperatur nicht einmal Beginn des Schmelzens, erst bei 1030° zeigten sich Spuren von Schmelzung; diese tritt bei 1080 bis 1090° ein, indem es bei dieser Temperatur stark angeschmolzen war. Zu einem Meniskus schmolz es bei 1110°.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Vierter Versuch. Gleichzeitiges Erhitzen von Albit und eines Gemenges Magnetit-Albit.

Für Albit von Norwegen erhielt ich

$$T_1 = 1150°,$$
$$T_2 = 1170°.$$

Das Gemenge begann erst bei 1175° Spuren von Schmelzung zu zeigen, bei 1190° trat deutliche Erweichung ein, hier sind also die Differenzen geringere.

Fünfter Versuch. Gleichzeitiges Erhitzen von Änigmatit mit einem Gemenge von Leucit-Änigmatit.

Bei 1000° schmolz Änigmatit, während das Gemenge noch unverändert war. Bei 1080° fing es zu erweichen an, bei 1120° erst wurde es flüssig.

Sechster Versuch. Bronzit und Albit.

Ferner wurde noch ein Gemenge von zwei Mineralien mit sehr entfernten Schmelzpunkten, nämlich Bronzit (1380°) und Albit (1160°) zusammengeschmolzen, und zwar

2 Bronzit (Kraubath)
1 Albit (Norwegen)

ergab

$$T_1 = 1230°$$
$$T_2 = 1260 \text{ bis } 1280°.$$

Ein einzelner Ausnahmsfall wurde konstatiert bei Zusammenschmelzen von Mischungen Albit-Kalkeisenolivin im Verhältnisse 1 : 1 und 1 : 2. Es ergaben sich Schmelzpunkte von 1140 und 1150°, also unter dem Schmelzpunkte des Albits um zirka 5 bis 15°.

Der Vorgang des Schmelzens von Mineralgemengen besteht also nicht nur, wie O. Lehmann[1] annahm, darin, daß durch die Gegenwart des einen Minerals der Schmelzpunkt des andern ermäßigt wird, sondern darin, daß das eine Mineral das andere löst; je höher wir über den Schmelzpunkt des ersteren hinaufkommen, desto rascher vollzieht sich der Lösungsprozeß, welcher aber von der lösenden Eigenschaft desselben abhängt und überhaupt von der gegenseitigen Löslichkeit. In wenigen

[1] Molekular-Physik, Bd. I, 1887.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Fällen schien es allerdings, daß der höher schmelzende Anteil der Mischung in der Lösung seinen Schmelzpunkt etwas ermäßigt, in den meisten Fällen ergab sich aber, daß das nicht der Fall ist.

Vergleicht man die Schmelzpunkte der Mineralgemenge, so findet man, daß zumeist die Erweichung übereinstimmt mit dem Punkte, welchen man erhält, wenn man das arithmetische Mittel der Schmelzpunkte der Komponenten zieht. Nur dann ist der Schmelzpunkt niedriger, wenn die niedriger schmelzende Komponente die Eigenschaft hat, die andere rasch zu lösen; so bei Hedenbergit und Akmit, welche ein starkes Lösungsmittel für die meisten hochschmelzbaren Mineralien sind. Hiebei kommt also auch die Lösungsgeschwindigkeit in Betracht.

Zu beachten ist aber, daß beim Schmelzen der Mischung noch kein Gleichgewicht stattfindet, indem noch 20 bis 40° höher nicht der ganze zweite Anteil geschmolzen ist, sondern von diesem noch ein bedeutender Teil ungeschmolzen ist.

Würde man denjenigen Punkt, bei welchem auch der feste Teil der zweiten hochschmelzbaren Komponente geschmolzen ist, zum Vergleiche heranziehen, so würde man Temperaturen erhalten, die sogar bedeutend den aus dem arithmetischen Mittel berechneten Schmelzpunkt übersteigen, aber die Eruierung dieses Gleichgewichtspunktes ist sehr schwierig.[1]

Richtig wäre es aber, diesen Punkt zum Vergleiche heranzuziehen. Das, was wir messen, ist jedoch nur ein Intervall des Beginnes der Lösung und der vollzogenen Lösung.

Demnach verhalten sich diese Mineralgemenge, d. h. die Silikate nicht wie Legierungen und wie die Nitrate und organischen Verbindungen, welche, wenn sie als Gemisch erhitzt werden, ihren Schmelzpunkt unter den der niedrigst schmelzenden Komponente erniedrigen, sondern sie verhalten sich wie isomorphe Mischungen, deren Schmelzpunkte zwischen dem der beiden Komponenten liegen und so ziemlich das arithmetische Mittel beider bilden.[2]

---

[1] Sie ist unter dem Mikroskop möglich; vergl. unten die Schmelzversuche unter dem Mikroskop.

[2] Es braucht aber weiter nicht dargelegt zu werden, daß die betreffenden Mineralien weder isomorph noch isodimorph sind.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Bildung von anomalen Mischkristallen beim Zusammenschmelzen von nicht isomorphen Mineralien.

In einigen Fällen konstatiert man, daß das in bedeutendem Überschuß vorhandene Mineral das andere aufnehmen kann und daß, da Glas nicht gefunden wird, das letztere mit dem andern Mischkristalle bildet, trotzdem von einer isomorphen Mischung und eigentlich wohl auch von einer isodimorphen nicht gesprochen werden kann. Die Fälle sind zwar nicht sehr zahlreich, verdienen aber Beachtung, weil sie für die Frage der chemischen Konstitution solcher Mineralien von Wichtigkeit sein können.

Zuerst konstatierte ich einen solchen Fall bei Zusammenschmelzen von Nephelin und Leucit; $NaAlSiO_4$ und $KAlSi_2O_6$ können Mischkristalle geben, die in der Form des Nephelins erstarren, solange das Verhältnis unter 1 : 1 bleibt. Wenn jedoch dieses Verhältnis oder ein Verhältnis angewendet wurde, bei dem mehr Leucit vorhanden war, kristallisierten beide für sich getrennt aus,[1] der umgekehrte Versuch gelingt nicht; Leucit nimmt kleinere Mengen von Nephelin nicht auf. Es scheinen aber derartige Fälle gar nicht so selten zu sein.

Lenarčič untersuchte eine von mir dargestellte Mischung von Hedenbergit und Elaeolith im Verhältnisse 5 : 1 und konstatierte, daß der Elaeolith das erstere Mineral verschluckt hatte.

Ferner beobachtete ich bei Mischung von 20 Augit mit 1 Labrador, daß das Ganze als Augit auskristallisierte, ohne Glasrest.

Weiter scheint Olivin Kalkfeldspat in kleinen Mengen aufnehmen zu können, wie bei Zusammenschmelzen von vorherrschendem Olivin mit wenig Anorthit konstatiert wurde.

Durch Isodimorphismus ließe sich wohl nur der erste Fall erklären, obgleich dem die ungleiche chemische Konstitution (die eine Verbindung ist ein Metasilikat, die andere ein Orthosilikat) entgegensteht; dann wäre auch zu erwarten gewesen,

[1] Z. f. Kristall., IX, 1884, p. 325.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

daß kleinere Mengen von Nephelin in größeren Mengen von Leucit verschwinden, was nicht der Fall war.

Vielleicht sind sie mit den Adsorptionen vergleichbar, wie sie Bodländer und Sommerfeldt,[1] letzterer bei Jodkalium und Jod, beschrieben haben, oder die Adsorptionen bei Salmiak. Ob diese Hypothese die richtige ist, läßt sich aber heute noch nicht sagen.

In einigen Fällen dürfte, z. B. bei Augit, der Tonerde- und Eisenoxydüberschuß vielleicht zur Bildung des Augits aufgezehrt worden sein; wenn die Mengen sehr klein sind, so kann von $Ca\,Al_2Si_2O_8$ das $Ca\,Al_2Si\,O_6$ isomorph dem Augit beigemengt sein, dann würde noch ein Rest von kieselsaurer Tonerde übrig bleiben, der auch als Glaseinschluß infolge seiner äußerst geringen Menge in den Augiten stecken kann.

Es könnten also drei Fälle vorkommen:

1. Isodimorphe Mischungen.
2. Anomale Mischkristalle (Adsorptionen).
3. Veränderung der chemischen Zusammensetzung des vorherrschenden Minerals durch Bildung einer isomorphen Mischung, der Rest scheidet sich als Glaseinschluß ab.

Pyrometrie.

Die Erzeugung konstanter Temperaturen behufs Schmelzpunktsbestimmung.

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte und zum Studium der Ausscheidungsfolge ist es unbedingt notwendig, über einen Raum mit konstanter Temperatur zu verfügen, da Temperaturmessungen mit dem Le Chatelier'schen Pyrometer nur bei konstanter Temperatur zuverlässig sind. Daher sind Gasöfen, welche in verschiedenen Teilen des Heizraumes verschiedene Temperaturen zeigen, nicht empfehlenswert, man muß sich bei Temperaturmessungen des elektrischen Ofens bedienen.

Ich verwende[2] bei meinen Schmelzpunktsbestimmungen zweierlei Öfen, einen horizontalen und einen vertikalen, und

[1] N. J. f. Mineral. 1892, II., 59.

[2] Vergl C. Doelter, Tschermak's Mineralog. Mitteilungen, Bd. XXII, 1903.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

zwar die von der Firma Heraeus in Hanau hergestellten; der vertikale Ofen ist verschiebbar und wird oben durch eine Glimmerplatte verschlossen, welche zwei Öffnungen für die Drähte des Thermoelementes hat. In diesem Ofen kann man durch Regulierung des Widerstandes Temperaturen erzeugen, welche durch lange Zeit, auch durch mehrere Stunden, konstant erhalten werden können. Dieser Vertikalofen ist auch zur langsamen Abkühlung von Schmelzen viel mehr geeignet als ein Gasofen, da die Temperatur in letzterem nicht so leicht konstant regulierbar ist und auch die Messung der Temperatur viel leichter ist und vor allem viel zuverlässiger als in jenem.

Die Schmelzpunktsbestimmungen.

Seit mehreren Jahren mit Schmelzpunktsbestimmungen beschäftigt, habe ich nach verschiedenen Methoden gegen 1000 Messungen ausgeführt und kenne die großen Schwierigkeiten derselben; ich glaube, daß im Gasofen keine genauen Bestimmungen möglich sind und habe bei meinen Angaben alle früher in Gasöfen gemachten Beobachtungen eliminiert, wodurch die Zahlen um 30 bis 80° geändert, zumeist erhöht wurden. Vor allem ist die Herstellung von konstanten Temperaturen notwendig.

Ich verwendete bei meinen Schmelzpunktsbestimmungen drei Methoden[1] von welchen jedoch die eine unter Anwendung von Mineralsplittern hier nicht zur Verwendung gelangen kann, wo es sich um innige Mischungen handelt; die zwei andern Methoden bestehen darin, daß man direkt die Erweichung des feinen Pulvers konstatiert und diesen Punkt als untere Grenze nimmt und hierauf den zweiten Punkt, bei welchem die Schmelze flüssig ist und sich in Fäden ausziehen läßt, fixiert. Ich nenne diese beiden Punkte T_1 und T_2. Der Schmelzpunkt liegt zwischen beiden.

Die beiden Punkte liegen bei verschiedenen Mineralien oft sehr nahe beieinander, oft auch zeigen sich Differenzen von 30°.

[1] C. Doelter, Beziehungen zwischen Schmelzpunkt und chemischer Zusammensetzung der Mineralien. Tschermak's Mineralog. Mitteilungen, Bd. XXII, 1903.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Bei Gläsern ist sie eine sehr geringe, d. h. der Punkt T_2 ist fast der Schmelzpunkt, der Erweichungspunkt liegt aber viel tiefer.

Theoretisch ist ja der Schmelzpunkt sehr genau als Durchschnittspunkt zweier Tensionskurven zu fixieren, praktisch ist aber bei Silikaten der richtige Schmelzpunkt sehr schwer zu treffen und muß man das Mittel[1] aus den zwei Temperaturbestimmungen nehmen.

Bei der Schmelzpunktsbestimmung haben wir, abgesehen von der Erzeugung einer konstanten Temperatur oder einer sehr langsam ansteigenden, vor allem auf die genaue Messung der Temperatur zu achten.

Das Rhodium-Platinelement erlaubt genügend genaue Messungen und man kann sogar Temperaturen bis zu 5° abschätzen. Die größere Schwierigkeit ist jedoch die, den Schmelzpunkt überhaupt zu bestimmen und diese Temperatur genau zu messen; namentlich ersteres ist nicht leicht zu treffen und können sich hierin immer Differenzen von 20 bis 40° ergeben, wenn auch die Temperaturmessungen ganz genau durchgeführt werden. Um bei diesen den größten Grad der Genauigkeit zu erreichen, wäre es erforderlich, daß das Element direkt in die Schmelze eintauche, was aber nur durch Anwendung eines Schutzrohres ermöglicht wird; es zeigt sich aber dann erstens der Übelstand, daß man hiezu sehr große Quantitäten des zu untersuchenden Minerals braucht, ferner daß man dabei doch etwas zu niedere Temperaturen bekommt. Meine ersten Bestimmungen im elektrischen Vertikalofen waren daher meist um 30 bis 40° zu niedrig. Ich stelle daher das Thermo-

---

[1] Vogt unterscheidet mit Recht bei den isomorphen Mischungen ein Temperaturintervall statt eines Schmelzpunktes. Theoretisch ist dies ja richtig, praktisch aber unmöglich durchführbar; übrigens ist auch noch nicht festgestellt, ob beispielsweise Labrador theoretisch einen Schmelzpunkt hat oder nicht. Gerade bei Labrador fand ich unter Anwendung der mikroskopischen Methode einen konstanten Schmelzpunkt und auch bei sonst langsam ansteigender Temperatur ein Verharren des Thermometers bei derselben Temperatur von zirka 1210°, möglicherweise wäre daher das Temperaturintervall sehr klein. Praktisch hat daher die Unterscheidung keinen Wert.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

element respektive den Lötknopf unmittelbar über (bei Vertikalöfen) oder bei Horizontalöfen neben das zu untersuchende Pulver respektive Mineral. In einzelnen Fällen habe ich es aber so angestellt, daß der Lötknopf des Elementes doch die Schmelze berührt und hier ist dann der Einfluß der Schmelzwärme fühlbar.

Beim Versuche bei sehr langsam aufsteigender Temperatur zeigt dann das Thermoelement während des Schmelzens eine konstante Temperatur und selbst wenn man durch Ausschalten von Widerstand eine höhere Temperatur im Ofen erzeugt, bleibt das Thermoelement, welches in die Schmelze eintaucht, bei derselben konstanten Temperatur. Leider sind solche Versuche nicht häufig möglich gewesen, da das Thermoelement durch die Schmelze leidet und häufig erneuert werden muß. Die Temperatur, welche man dann beim Eintauchen erhält, dürfte die richtige sein, sie ist zwischen 10 bis 20° niedriger, als wenn der Lötknopf sich über der Schmelze befindet.

Diese Methode bezeichne ich als Methode I*a*.

So erhielt ich für Labrador bei 1210° konstante Temperatur während des Schmelzens, die andern Bestimmungen ergaben 1200 bis 1215°, bei Augit (Monti Rossi) erhielt ich 1185°, bei andern Bestimmungen 1190 bis 1200°.

Ich halte diese Methode für die genaueste.

Methode I. Das Thermoelement befindet sich in einem in den Vertikalofen gestellten Tiegel unmittelbar über dem Mineral- oder Gesteinspulver. Die Festigkeit oder lose Beschaffenheit des Pulvers wird mit einem Eisen- oder Platinstab geprüft.

Die Methode II besteht in der Beobachtung kleiner, sehr dünner Splitter oder Spaltblättchen im Horizontalofen. Ich habe nach dieser Methode keine neuen Messungen durchgeführt.

Methode III. Man verfolgt den Schmelzprozeß im Horizontalofen. Zu diesem Zwecke verwende ich bei Mineralpulvern kleine Pyramiden, deren Kanten sehr scharf sind, die sich bei Eintritt des Schmelzens runden. Je nach der Viskosität der Schmelze wird das Ganze zur Kugel schmelzen oder ungefähr seine Gestalt behalten. Für die Details siehe die früher erwähnte Arbeit in Tschermak's Min. Mitt., XXII.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

IV. Mikroskopische Methode. Diese Methode ist eine der genauesten, da man das Schmelzen direkt beobachten kann. Man kann sie auf zweierlei Arten durchführen: *a)* mit Pulver, *b)* in Schliffen. Bei ersteren muß man nur sehr feines Pulver in einer sehr dünnen Schichte aufstreuen und die einzelnen Kristallsplitter beobachten. Der Beginn des Schmelzens wird durch Abrundung der Kanten beobachtet; wenn die Schmelzung eintritt, was bei zirka 15 bis 30° Erhöhung geschieht, bildet sich in dem Körnchen ein dunkler, scharf sich abhebender Flecken, ein Zeichen, daß die Masse flüssig geworden ist. An dem Auftreten des bläschenartigen Fleckens ist der Schmelzpunkt sehr deutlich zu beobachten und man kann denselben hier wirklich genau bestimmen.

b) In Schliffen. Bei Beobachtung von Mineralschliffen ist der Schmelzpunkt sehr gut zu bestimmen, sowohl durch Abrundung der Kanten beim ersten Weichwerden, als durch die Bildung von Bläschen im Innern des Kristalles beim Schmelzen.

Die jetzt aufgestellten Schmelzpunkte sind alle höher als die zuerst in Gasöfen angestellten, sie stimmen mit den im Vorjahre publizierten Messungen gut überein, da die Unterschiede kaum mehr als 10 bis 30° betragen und ist dies schon ein hoher Grad von Genauigkeit,[1] denn vor allem ist zu berücksichtigen, daß 10 bis 15° bei dem Schmelzpunkte der Silikate höchstens 1% repräsentieren und daß derselbe Unterschied bei niedrig schmelzenden organischen Substanzen sich erst in der zweiten Dezimale fühlbar machen würde. Dann ist ein Mineral niemals ganz homogen und Mineralien von verschiedenen Fundorten zeigen kleine Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung; die Folge davon ist, daß zwei Orthoklase oder zwei Leucite oder Magnetite von verschiedenem Fundorte niemals denselben Schmelzpunkt zeigen. Es mußten also die Schmelzpunkte der hier angewandten Mineralien nochmals untersucht werden, denn man kann nicht behaupten, Albit habe z. B. einen Schmelzpunkt von 1160°, denn bei manchen Albiten finden wir nur 1145°, bei andern 1165°. Bei Anorthit von verschiedenem Fundort liegen die Punkte um 40° auseinander.

[1] Tschermak's Mineralog. Mitteilungen, XXII.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Neue Bestimmungen der Schmelzpunkte einiger gesteinbildenden Mineralien.

Auch die bei den Versuchen hier gebrauchten Mineralien wurden sowohl nach Methode I und I*a*, als nach Methode III und II (unter dem Kristallisationsmikroskope) zum Teile nochmals bestimmt. Da jedoch die verschiedenen Methoden verschieden genaue Resultate ergeben, so habe ich die genauesten Resultate I*a* mit 4 multipliziert, die Beobachtungen unter dem Kristallisationsmikroskop mit 3, die nach Methode I erhaltenen mit 2, die nach Methode III im Horizontalofen mit 2 und die am wenigsten genauen mit Splittern (Methode II) einfach gerechnet.

Ganz weggelassen sind die Beobachtungen in Gasöfen, die überhaupt weniger genau ausfallen müssen und die ersten Messungen überhaupt.

Auf Grund dieser Berücksichtigung der verschieden genauen Messungen nahm ich im folgenden als das Mittel der Schmelzpunkte T_2 die nachstehenden Werte (Durchschnittswerte).

Anorthit Mijakeshima	1280°
» (Vesuv)	1230°
» (Pizmeda)[1]	1260°
Labradorit (Kiew)	1210°
Orthoklas (Norwegen)	1210°
Adular (Gotthard)	1215°
Albit (Norwegen)	1160°
» (Schmirn)	1150°
Augit (Monti Rossi)	1185°
Diopsid (Ala)	1255°
Olivin (Almeklovdal	1280°
Leucit (Vesuv)	1310°
Akmit (Drammen)	965°
Hedenbergit (Elba)	1100°
Magnetit (Mulatto)	1250°
Elaeolith Miass	1190°

Diese Zahlen sind nun das Mittel von vielen (zirka 30 bis 50) Messungen, wobei die weniger zuverlässigen weggelassen wurden.

[1] Dieser Anorthit ist nicht rein.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Wie wir sehen werden, ist es auch wünschenswert, die Schmelzpunkte der Mineralgläser zu bestimmen, da diese zumeist niedriger sind als die Schmelzpunkte der kristallisierten Varietät.

	Schmelzpunkte der Gläser	Differenz
Labradorit (Kiew) . . .	1185°	— 25°
Orthoklas (Norwegen)	1190°	— 20°
Albit	1150°	— 10°
Augit (Monti Rossi) .	1175°	— 10°
Olivin	1260°	— 25°
Leucit (Vesuv)	1290°	— 20°
Akmit (Drammen) . . .	915°	— 45°

Geschmolzene Mineralien haben also immer niedrigeren Schmelzpunkt als die kristallisierten Modifikationen.

Die Schmelzpunkte von Mineralgemengen und deren glasige Modifikationen.

Im folgenden stelle ich die Resultate der Schmelzpunktsuntersuchungen einer Reihe von Mineralgemengen zusammen. Es wurden untersucht die Schmelzpunkte der Gemenge selbst und die der vorher zusammengeschmolzenen und im Fluß gerührten Gemenge, die rasch, nachdem keine Spur von Kristallen vorhanden war, sondern nur eine flüssige Lösung, erkaltet worden war, damit man eine wirkliche feste Lösung und nicht ein Gemenge von Glas und Kristallen erhält.

Beobachtungen bei Zusammenschmelzen von zwei Mineralien. Ausscheidung der Mineralien aus geschmolzenen Gemengen.

Mischbarkeit von Silikatschmelzen.

Wenn man zwei Mineralien zusammen schmilzt, so löst das zuerst schmelzende das zweite, letzteres wird aber im weiteren Verlaufe sich mit dem ersten in flüssigem Zustande mischen. Können sich zwei Mineralien in flüssigem Zustande in allen Verhältnissen mischen wie Alkohol und Wasser, oder tritt teilweise der Fall ein wie bei Öl und Wasser?

Im allgemeinen beobachtet man bei Silikatschmelzen (wir wollen vorläufig nur die trockenen Schmelzen

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

behandeln) keine Separation, außer in seltenen Fällen eine solche nach dem spezifischen Gewichte, wie bei Flüssigkeiten. Rührt man die Schmelze, so wird sie zumeist in allen Teilen gleich sein, was man beobachten kann, wenn man von verschiedenen Teilen flüssige Teile herausnimmt und untersucht. Die einzelnen Teile sind allerdings beim Abkühlen oft scheinbar sehr verschieden, aber es sind mehr Strukturunterschiede.

Da aber dem spezifischen Gewichte nach doch Trennung eintreten kann, so würde dies oder überhaupt eine Separation auf Nichtmischbarkeit schließen lassen, aber eine solche scheint nach allen Beobachtungen selten zu sein, insbesondere wenn gerührt wurde.

Man muß daher im allgemeinen unbeschränkte Mischbarkeit der Silikatflüsse als höchstwahrscheinlich erachten, obgleich Ausnahmen auch möglich erscheinen bei solchen Schmelzen, bei welchen trotz Rühren Separation eintrat.

Wenn wir ein Gemenge von zwei kristallisierten Silikaten zusammenschmelzen, erhalten wir eine Lösung, wobei das leichter schmelzbare das schwerer schmelzbare löst; wir sehen nun, daß, während die flüssigen Silikate in allen Proportionen im allgemeinen mischbar sind, ein flüssiges Silikat bei bestimmter Temperatur nur eine gewisse Menge eines festen Körpers lösen kann; die Löslichkeit in festem Zustande ist also geringer als die in flüssigem und begrenzt.

Wenn man aber zwei Mineralien zusammenschmilzt, so kann es vorkommen, daß sich selbst bei einer raschen Abkühlung, die nur einige Sekunden lang dauert, das eine Mineral in Skeletten oder Sphärulithen ausschießt; daraus schließt man, daß die Flüssigkeit die zuerst kristallisierbare Substanz wieder ausgeschieden hat und man beobachtet, daß dies nicht in willkürlichen Verhältnissen, sondern bei bestimmten Konzentrationen erfolgt (vgl. unten p. 237).

Schmelzpunktserniedrigung von Mineralgemengen.

Es wäre zu erwarten, daß Mineralgemenge analog wie andere Körper, besonders wie die von Guthrie studierten Nitrate, Schmelzpunktserniedrigungen zeigen sollten; Vogt

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

spricht[1] von Schmelzpunktserniedrigungen, welche sehr bedeutend sind. Tatsächlich ist dies aber nicht der Fall für Mineralien, denn alle meine Versuche zeigen, daß bei Zusammenschmelzen von Mineralien keine Schmelzpunktserniedrigung stattfindet, sondern nur die amorphen Modifikationen zeigen eine solche.

1. Mischungen von Albit und Magnetit.

Angewandt wurden: Albit von Norwegen, vom Schmelzpunkte $T_1 = 1150°$, $T_2 = 1170°$ und Magnetit vom Mulatto, bei dem $T_1 = 1240°$, $T_2 = 1260°$ bestimmt wurde.

		Schmelzpunkt der Mischung	Schmelzpunkt des Glases
3 Albit 1 Magnetit	$T_1 =$ $T_2 =$	1160° 1175°	1120° 1135°
1 Albit 1 Magnetit	$T_1 =$ $T_2 =$	1160° 1180°	1130° 1140°
2 Magnetit 1 Albit	$T_1 =$ $T_2 =$	1175° 1200°	1160° 1170°

Der eutektische Punkt läge also hier wohl auf der Seite des leichter schmelzbaren Minerals, aber bei der letzten Mischung kann man von einer Gefrierpunktserniedrigung gar nicht mehr sprechen.

Die drei Mischungen selbst schmelzen wenig über dem Schmelzpunkt der niedriger schmelzenden Komponente des Albits, aber niemals unter diesem. Bemerkenswert ist auch, daß das Glas nur wenig Unterschied im Schmelzpunkt zeigt von der Mineralmischung selbst. Zum Teil hängt es damit zusammen, daß es nicht möglich ist, ein reines Glas zu erhalten, da der Magnetit sich sofort infolge seines Kristallisationsvermögens ausscheidet. Magnetit hat stark lösende Kraft bezüglich Albites. Die Schmelzpunktserniedrigung unter den Schmelzpunkt des Magnetits ist sehr bedeutend.

Was die Ausscheidungsfolge anbelangt, so hat Lenarčič zwei Versuche angestellt: mit Magnetit und dem Oligoklas-

[1] L. c.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Albit vom Sauerbrunngraben bei Stainz (Steiermark). Bei der Mischung Magnetit-Albit = 1 : 3 wurde nur Glas erhalten mit einigen wenigen Albiten; der Magnetit blieb also im Albit gelöst.

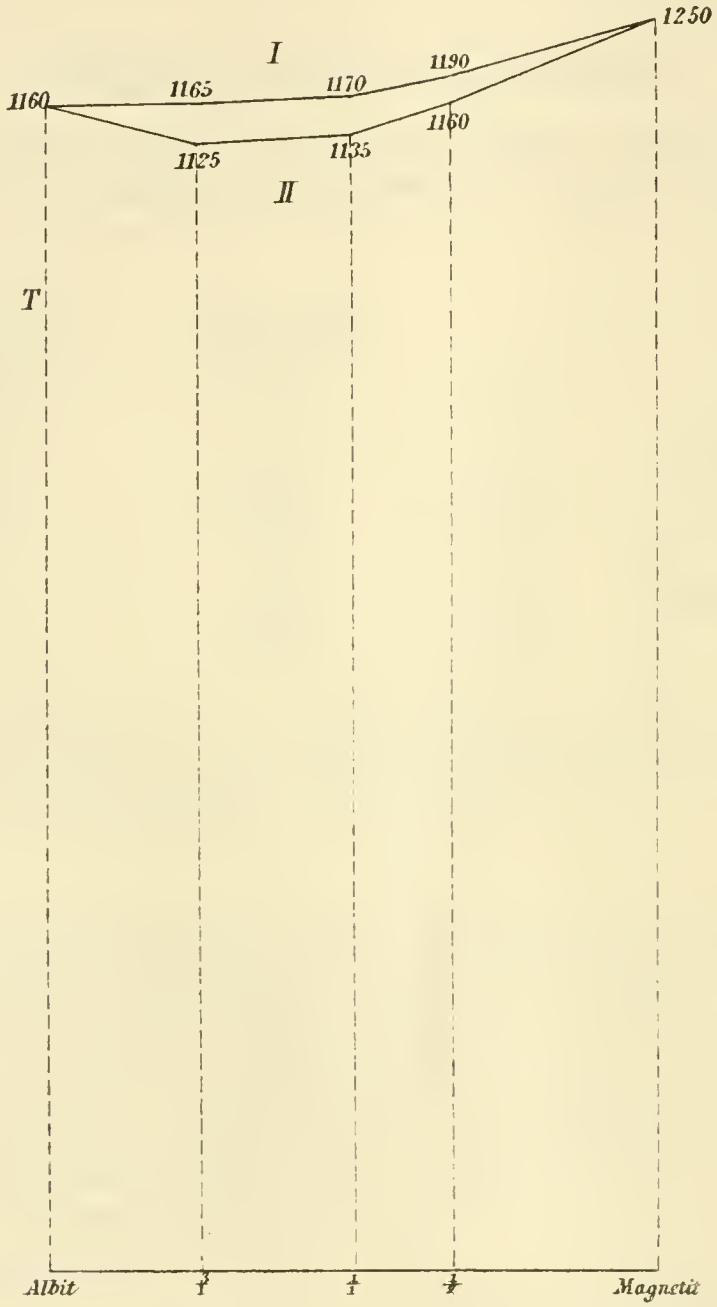

Fig. 2.

Magnetit-Albit.

I. Kurve der Schmelzpunkte der Mineralmischungen.
II. Kurve der Schmelzpunkte der Gläser.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Bei Mischung 1 : 1 war Glas mit Magnetitausscheidungen und Spuren von Albit gebildet, wobei Magnetit als Einschluß das ältere Produkt ist.

Beim dritten Versuche war nur Magnetit zur Abscheidung gelangt. Der eutektische Punkt kann bei dem Verhältnisse 1 : 3 oder vielleicht 1 : 4 liegen und scheint für die Ausscheidungsfolge nicht unbedingt maßgebend, da Magnetit zuerst sich ausscheidet.

Mischungen von Augit und Labradorit.

Da diese zwei Mineralien in petrographischer Hinsicht von besonderer Wichtigkeit sind, wurden viele Mischungen ausgeführt. Die Schmelzpunktsbestimmungen wurden im Horizontalofen nach Methode III ausgeführt. Die angewandten Mineralien waren Labradorit von Kiew und Augitkristalle vom Monti Rossi.

Die Schmelzpunkte von Labradorit und Augit wurden nach drei Methoden nochmals bestimmt und nach den Angaben von p. 208 das Mittel berechnet; als wahrscheinlichste Zahlen ergeben sich für Labradorit 1210°, für Augit 1185°.

Labradorit.

Schmelzpunkt nach Methode III	1190° 1220°
Schmelzpunkt nach Methode I	1200° 1210°
Schmelzpunkt nach Methode I*a*	1200° 1215°
Schmelzpunkt nach Methode IV unter dem Mikroskop	1210°

Augit.

Schmelzpunkt nach Methode III	1190° 1200°
Schmelzpunkt nach Methode I	1180° 1195°
Schmelzpunkt nach Methode I*a*	1180° 1190°
Schmelzpunkt nach Methode IV	1185°

Frühere Beobachtungen hatten für einen Augit von Monti Rossi einen um 10° niedrigeren Wert ergeben, da jedoch kleine

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

chemische Differenzen sich in dem Schmelzpunkte ausdrücken und die Kristalle, welche bei der zweiten Beobachtungsreihe

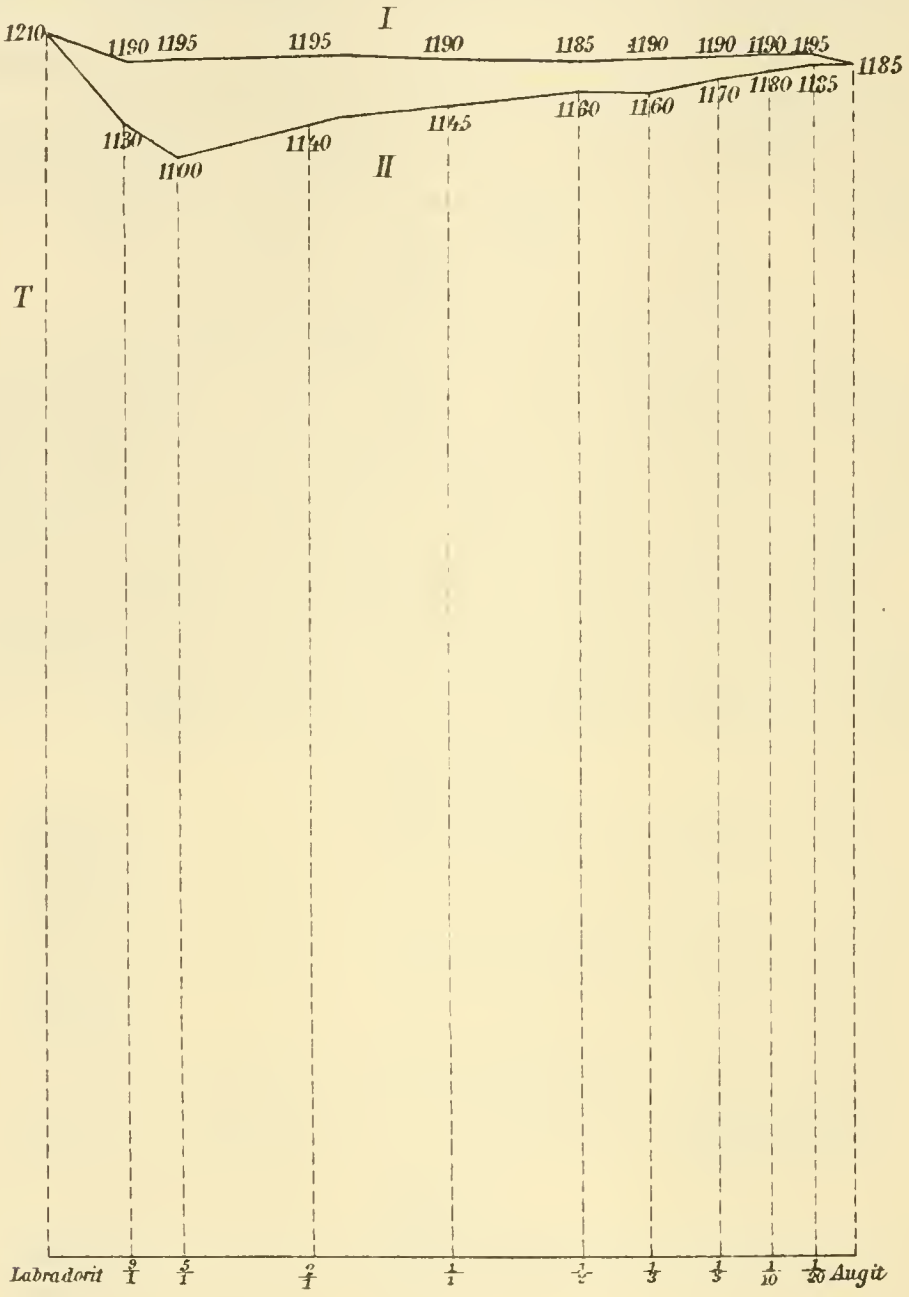

Fig. 3.

Labradorit-Augit.

I. Kurve der Schmelzpunkte der Mineralgemenge.
II. Kurve der Schmelzpunkte der Gläser.

angewandt wurden, nicht ganz mit dem der ersten gleich sein dürften, so nehme ich die ad hoc ausgeführte zweite Beobachtungsserie, um so mehr als die Methode genauer war.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Resultate der Schmelzpunktsmessungen.

	Schmelzpunkt des Mineralgemenges	Berechneter Schmelzpunkt des Gemenges aus dem arithmetischen Mittel	Schmelzpunkt des durch Zusammenschmelzen der beiden Mineralien erhaltenen Glases
Augit	T_1 1170°	—	1170°
	T_2 1190°	—	1180°
Labradorit 1	T_1 1180°	—	1180°
Augit 20	T_2 1200°	1196°	1190°
Labradorit 1	T_1 1190°	—	1170°
Augit 10	T_2 1200°	1196°	1180°
Labradorit 1	T_1 1185°	—	1170°
Augit 5	T_2 1190°	1197°	1175°
Labradorit 1	T_1 1175°	—	1165°
Augit 3	T_2 1200°	1198°	1170°
Labradorit 1	T_1 1175°	—	1150°
Augit 2	T_2 1195°	1200°	1165°
Labradorit 1	T_1 1185°	—	1140°
Augit 1	T_2 1195°	1202°	1150°
Labradorit 2	T_1 1190°	—	1135°
Augit 1	T_2 1200°	1205°	1145°
Labradorit 5	T_1 1195°	—	1090°
Augit 1	T_2 1200°	1208°	1100°
Labradorit 9	T_1 1180°	—	1120°
Augit 1	T_2 1190°	1210°	1135°
Labradorit	T_1 1200°	—	1190°
	T_2 1215°	—	1205°

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Die Ausscheidungsfolge.

Lenarčič versuchte Labradorit in Augit zu lösen und er fand, daß bei dem Verhältnis 5 Augit 1 Labradorit noch eine feste Lösung entsteht, bei größerer Menge von Labradorit scheidet sich dieser aus. Ferner hat er die Ausscheidungsfolge studiert. Bei Labradorit 1, Augit 2 scheidet sich bei Rühren Augit, wenn nicht gerührt wird, zuerst Labradorit aus.

Bei Mischungen Labradorit : Augit = 1 : 1 und 1 : 3 war nur Augit ausgeschieden. Dies zeigt, daß sich zumeist Augit zuerst ausscheidet.

Ich habe nun noch einige weitere Versuche angestellt respektive einige wiederholt.

Labradorit 1
Augit 10 } Das geschmolzene Gemenge wurde gerührt.

Es bilden sich zahlreiche Kristalle von Augit, oft von beträchtlicher Größe, trotzdem die Abkühlung von 1240 auf 1130° (bei welchem das kristallisierte Gemenge fest wurde, da die Unterkühlung hier zirka 100° betrug), nur $1^1/_2$ Stunden dauerte. Von Labradorit ist nichts zu sehen; an einigen Stellen sind Spuren von Glas sichtbar.

Bei der Mischung Labradorit 1, Augit 5 scheidet sich nur wenig von ersterem aus, die Hauptmasse bildet der zuerst ausgeschiedene Augit.

Die Mischung Labradorit 2, Augit 1 ergibt unzweifelhaft zuerst Augit, dann Plagioklas, dann wieder Augite. Ein anderer Versuch ergab überhaupt fast nur Augit bei rascher Abkühlung. Lenarčič hatte jedoch das Gegenteil erhalten. Bei drei Versuchen ergab sich also ein entgegengesetztes Resultat (bei dem ersten war stark gerührt worden).

Die Mischung Labradorit 5, Augit 1 ergibt ein merkwürdiges Verhalten. Die Hauptmasse besteht aus einem lichten bis gelblichen Glase, in welchem viele sehr lange und schmale Labradoritleisten liegen, ohne Spur von Augit, an einer andern Stelle des Tiegels findet man aber dunkle, sphärulithisch ausgebildete Augite in einem Glas, in welchem wenig Plagioklas liegt. Der Augit ist hier der ältere, während an andern Stellen der Labradorit der ältere ist.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Demnach ist hier eine Art Differenziation eingetreten, die Hauptmasse besteht der chemischen Zusammensetzung der Schmelze nach aus Plagioklas, welcher in einem Glase liegt, ein kleinerer Teil zeigt früher ausgeschiedenen Augit im Glas. Ein größerer Unterschied scheint bezüglich der Altersfolge nicht vorzuliegen.

Die Schmelze 9 Labradorit, 1 Augit besteht zum größten Teil aus Plagioklasleisten, zwischen denen etwas farbloses Glas steckt, wahrscheinlich aus etwas Labradorit und Augit bestehend. Demnach wäre hier der Labradorit zuerst ausgeschieden, es ist dies aber auch nicht ganz allgemein der Fall, denn es zeigen sich an manchen Stellen rundliche Konkretionen, die aus bräunlichem Augit und kleinen Plagioklasleisten bestehen. In diesen schlierenartigen Ausscheidungen erkennt man, daß die Augite die ersten Bildungen sind oder daß zuerst ein Plagioklas, dann Augite, dann wieder Plagioklas sich ausgeschieden haben. An manchen Stellen des Schliffes liegen auch neben den Plagioklasen kleine Augitnadeln, das Ganze spricht für nahezu gleichzeitige Bildung respektive abwechselnde Bildung beider Komponenten.

Resultate der Kristallisationsversuche von Augit-Labradorgemengen.

Labradorit 1 Augit 20	Es bildet sich nur Augit, kein Glas.
Labradorit 1 Augit 10	Nur Augit, etwas Glas.
Labradorit 1 Augit 5	Augit zuerst, wenig Labradorit.
Labradorit 1 Augit 3	Nur Augit ist sichtbar.
Labradorit 1 Augit 2	Lenarčič erhielt bei Nichtrühren der Schmelze zuerst Ausscheidung von Labrador, bei Rühren derselben im Gegenteil zuerst Ausscheidung von Augit.
Labradorit 1 Augit 1	Nach Lenarčič ist Augit die erste Ausscheidung.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Labradorit 2 } Zumeist Augit, selten Labradorit als erste Aus-
Augit 1 } scheidung.

Labradorit 5 } An verschiedenen Stellen der Schmelze ver-
Augit 1 } schiedenes Resultat; doch herrscht als erste Ausscheidung der Augit vor.

Labradorit 9 } Hauptsächlich Labradorit als erste Aus-
Augit 1 } scheidung, dann auch abwechselnd Ausscheidung beider.

Aus allen Versuchen geht hervor, daß zumeist der Augit sich zuerst ausscheidet oder daß beide sich gleichzeitig ausscheiden. Der eutektische Punkt (natürlich nur bezogen auf die Gläser) liegt hier gegen Vogt's Voraussetzung bei dem höher schmelzenden Bestandteil. Die Unterkühlung und das Kristallisationsvermögen und die Kristallisationsgeschwindigkeit beeinflussen hier die Ausscheidungsfolge und der eutektische Punkt ist nur für die extremen Mischungen von Bedeutung, innerhalb eines großen Mischungsintervalls von $^1/_2$ bis zu $^9/_1$ scheiden sich bald das eine, bald das andere oder beide gleichzeitig aus; hier entscheiden die Temperaturverhältnisse.

Die Kurve der eutektischen Punkte ist auch nicht sehr regelmäßig, denn sie ist vom Verhältnisse 1 : 1 bis zum Augitpunkt fast horizontal, überhaupt sind die Schmelzpunktserniedrigungen, wenn wir von der Strecke zwischen den Mischungen 9 : 1 bis 2 : 1 absehen, nur geringe, 10 bis 20° unter dem Schmelzpunkte des Augits 1185°.

Mischungen von Albit und Diopsid.

Angewandt wurden Albit von Norwegen, Schmelzpunkt 1150 bis 1170° und Diopsid von Ala 1250 bis 1265°.

Mischung	2 Albit	T_1	1170°
	1 Diopsid	T_2	1200°

Das arithmetische Mittel ergibt 1195 bis 1205°. Das Glas schmilzt bei 1170 bis 1190°.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Mischung {	1 Albit	T_1	1185°
	1 Diopsid	T_2	1200°

Das arithmetische Mittel gibt 1200 bis 1210°.

Mischung {	1 Albit	T_1	1210°
	3 Diopsid	T_2	1220°

Das arithmetische Mittel ist 1220 bis 1240°, das aus beiden erhaltene Glas hat den Schmelzpunkt $T_1 = 1160°$, $T_2 = 1175°$, also etwas höher als reiner Albit, ebenso wie bei der Mischung

2 Albit
1 Diopsid.

Hier tritt aber etwas ein, was der allgemeinen Regel, daß das in größeren Mengen befindliche Mineral sich zuerst ausscheiden sollte, widerspricht. Es scheidet sich nur Diopsid aus und der Albit bleibt im Glas.

Die übrigen Schmelzen bleiben ganz glasig, wenn Albit stark vorwiegt.

Vielleicht ist es aber nur der Eigenschaft des Albites zuzuschreiben, daß derselbe überhaupt Neigung zur glasigen Erstarrung hat. Man hat daher bei der Altersfolge auch das Kristallisationsvermögen zu berücksichtigen.

Mischungen von Leucit und Augit.

Zum Versuche wurde angewandt Leucit vom Vesuv und Augit vom Monte Rossi (beide in Kristallen). Es wurde sowohl auf die Ausscheidungsfolge geprüft, als auch die Schmelzpunkte der Mischungen geprüft.

1 Leucit, 4 Augit	Mischung	T_1	1185°
		T_2	1205°
1 Leucit, 4 Augit	Glas	T_1	1130°
		T_2	1150°

Arithmetisches Mittel der Schmelzpunkte:

T_1	1204°
T_2	1220°

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

1 Leucit 1 Augit	Mischung	T_1 T_2	1195° 1220°
1 Leucit 1 Augit	Glas	T_1 T_2	1180° 1190°

Arithmetisches Mittel der Schmelzpunkte:

T_1	1240°
T_2	1257°

2 Leucit 1 Augit	Mischung	T_1 T_2	1250° 1280°
2 Leucit 1 Augit	Glas	T_1 T_2	1180° 1190°

Arithmetisches Mittel der Schmelzpunkte:

T_1	1260°
T_2	1278°

Bei der ersten Mischung scheidet sich zuerst Augit aus und der Leucit kommt nicht zum Vorschein; er bleibt in einem dunkelbraunen Glase. Augit ist also erst ausgeschiedener Bestandteil.

Als jedoch Impf-Leucit angewandt wurde, schied sich etwas Leucit aus.

Bei den übrigen Mischungen schied sich bei zwei viel Augit und wenig Leucit aus; das Resultat ist unsicher, es deutet auf abwechselndes Ausscheiden, wobei Augit aber als Erster erschien.

Die Mischung 2 Leucit / 1 Augit, welche ohne Impfmittel zur Erstarrung gebracht worden war, ergab nach dem Abkühlen eine Schmelze, welche, wie zu erwarten war, zum größeren Teile aus Leucit besteht. Hiebei macht sich aber eine gewisse Differenzierung sichtbar, so daß in einem Teile viel Leucit mit gelbem Glas und sehr wenig Augit, im andern viel Augit und weniger Leucit erscheint. Im allgemeinen erscheint der Leucit der ältere, in manchen Teilen aber ist auch Augit früher als Leucit ausgeschieden, da manche Leucite Augit enthalten; wahrscheinlich hat sich also zuerst wenig Leucit, dann Augit,

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

dann viel Leucit, dann wieder Augit ausgeschieden. Das Ausscheidungsintervall muß aber nicht sehr groß gewesen sein. Es wäre also hier ein abwechselndes Ausscheiden zu beobachten, mit Beginn von Leucit.

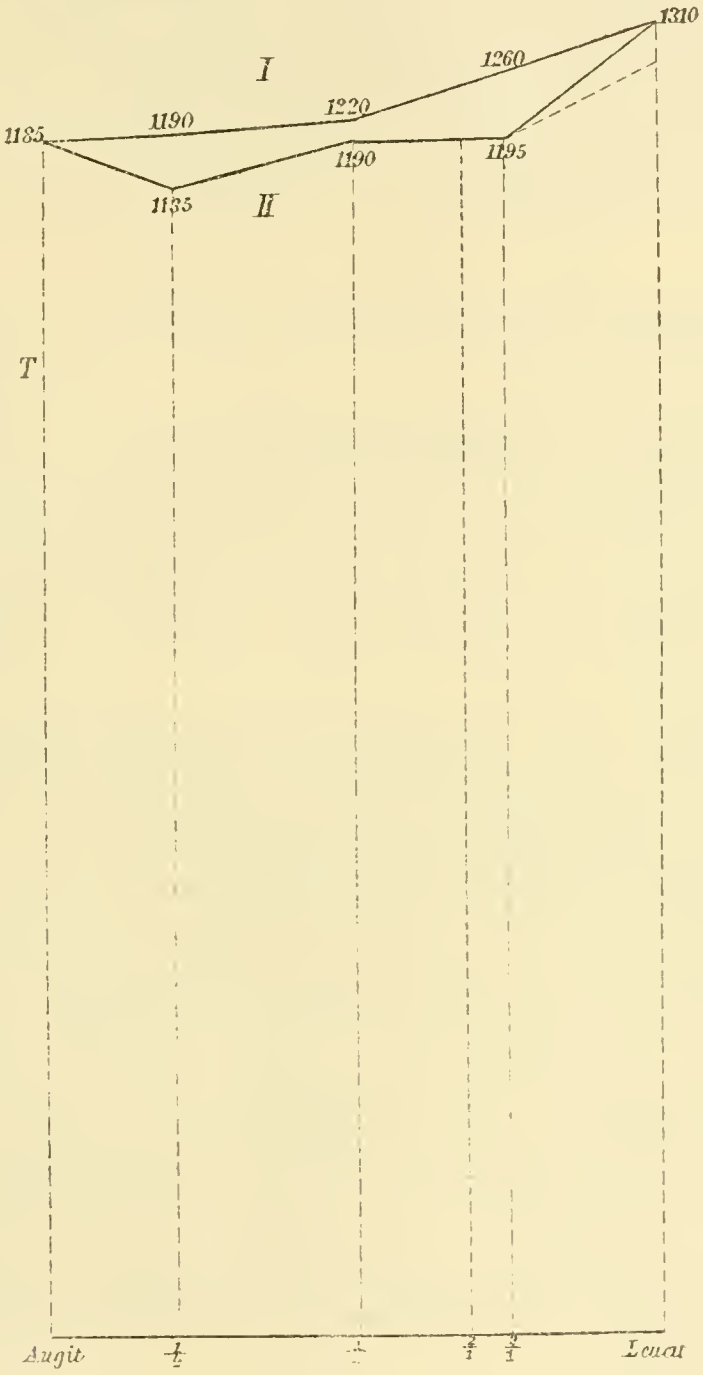

Fig. 4.

Leucit-Augit.

I. Kurve der Schmelzpunkte der Mineralgemenge.
II. Kurve der Schmelzpunkte der Gläser.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Bei den Mischungen Leucit-Augit ist also kein bedeutender Einfluß des eutektischen Punktes wahrnehmbar.

Mischung von Labradorit und Magnetit.

Magnetit ist nach Lenarčič in Labradorit bis zu einem bestimmten Verhältnisse, nämlich 1 : 5 löslich.

Ich habe nun die Schmelzpunkte dieser Gläser, erhalten durch Zusammenschmelzen von Magnetit und Labradorit, bestimmt.

20 Labradorit 1 Magnetit	Schmelzpunkt des Glases	T_1 1190° T_2 1200°
10 Labradorit 1 Magnetit	Schmelzpunkt des Glases	T_1 1205° T_2 1210°
5 Labradorit 1 Magnetit	Schmelzpunkt des Glases	T_1 1200° T_2 1205°
3 Labradorit 1 Magnetit	Schmelzpunkt des Glases	T_1 1160° T_2 1170°

Man sieht, daß mit Ausnahme der letzteren Mischung die Schmelzpunkte der Gläser oder Schmelzlösungen von Magnetit in Labrador geringe Unterschiede zeigen. Der Versuch II dürfte die geringste Genauigkeit beanspruchen, weil hier sich kleine Augite ausgeschieden haben, daher die Masse nicht ganz glasig ist und daher einen etwas höheren Schmelzpunkt hat. Auffallend ist der niedrige Schmelzpunkt des Gemenges 1 : 3; wie Lenarčič gezeigt hat, ist hier Magnetit ausgeschieden. Möglich, daß das Verhältnis 1 : 3 das eutektische ist für die beiden Mineralien Magnetit-Labradorit, andrerseits zeigt auch das Verhältnis 1 : 20 wieder eine kleine Schmelzpunktserniedrigung. Da Magnetit sich auch bei großem Überschuß des Labradorits 20 : 1 immer zuerst ausscheidet, so ist der eutektische Punkt belanglos.

Mischungen von Olivin und Labradorit.

Der früher erwähnte Labradorit von Kiew wurde mit einem Olivin, angeblich von Almeklovdal, zusammengeschmolzen,

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

dessen Schmelzpunkt ich früher bestimmte.[1] (Ob dieser Olivin wirklich von dort stammt, kann ich nicht mit Sicherheit behaupten, da ich ihn im Mineralienhandel unter dieser Etikette bezog, ohne für den Fundort garantieren zu können.) Dieser in größeren gelblichgrünen Körnern vorkommende Olivin hat eine ganz abnorme Zusammensetzung, wie folgende Analyse des Dr. J. Ippen zeigt. Es ist ein Kalkeisenolivin.

SiO_2	33·77
FeO	31·78
MgO	3·22
CaO	30·85
	99·62

Es ist ein magnesiaarmer, kalkiger Olivin. Derselbe hat die Eigenschaft, beim Schmelzen sich zu zersetzen und Magnetit abzuscheiden.

Der Schmelzpunkt des Olivins beträgt $T_1 = 1270$, $T_2 = 1285$.

	Schmelzpunkt des Mineralgemenges	Arithmetisches Mittel der Schmelzpunkte	Schmelzpunkt des durch Zusammenschmelzen beider Silikate erhaltenen Glases
1 Olivin	1200°	1220°	1170°
6 Labradorit	1210°		1180°
1 Olivin	1200°	1229°	1180°
3 Labradorit	1230°		1195°
1 Olivin	1210°	1230°	1120°
2 Labradorit	1240°		1140°
2 Olivin	1240°	—	1170°
1 Labradorit			1190°
3 Olivin	1240°	1265°	1180°
1 Labradorit	1270°		1190°

[1] Tschermak's Mineralog. Mitteilungen, Bd. XXII, p. 304.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Der eutektische Punkt dürfte in der Nähe der Mischung 1 Olivin 2 Labradorit liegen, da hier der niedrigste Schmelzpunkt gefunden wird und auch eine bedeutende Erniedrigung stattfindet.

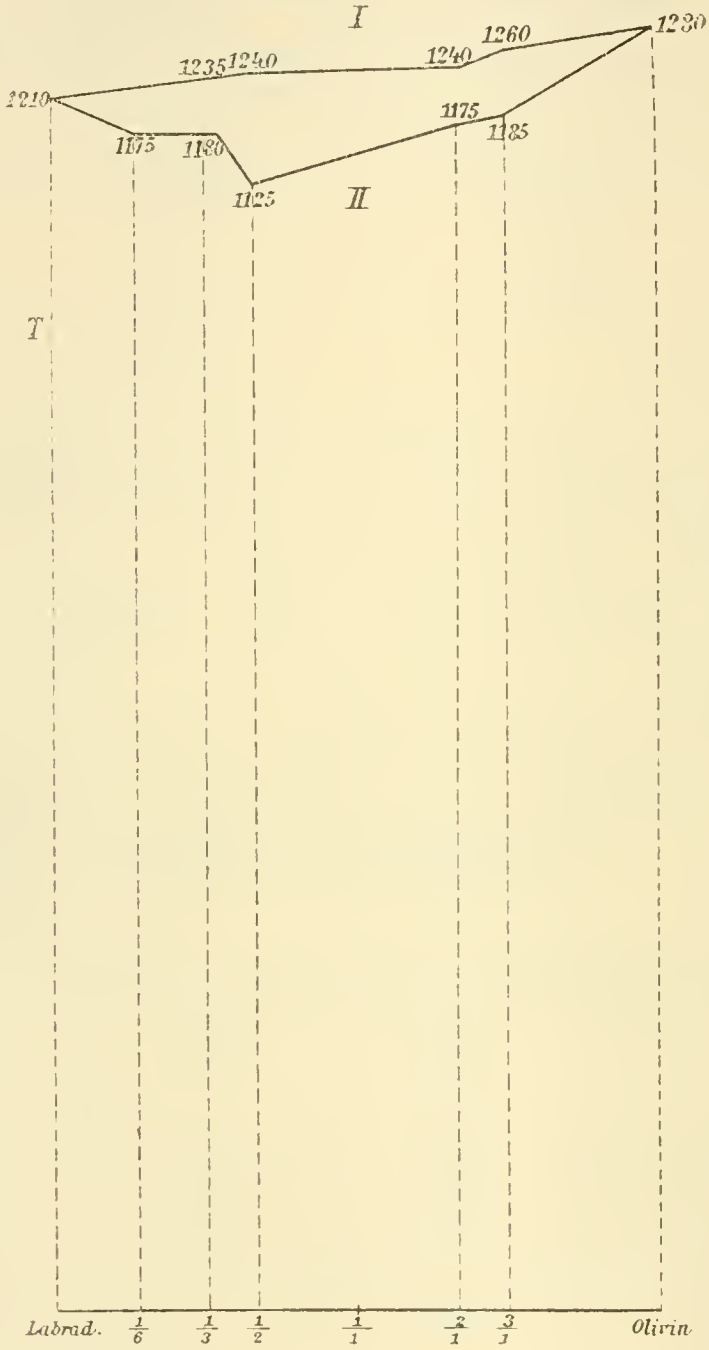

Fig. 5.

Olivin-Labradorit.

I. Kurve der Schmelzpunkte der Mineralgemenge.
II. Kurve der Schmelzpunkte der Gläser.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Was die Ausscheidungsfolge anbelangt, so hat Lenarčič nachgewiesen, daß in zwei Fällen der Olivin sich zuerst ausschied, nämlich bei der Mischung 1:6 und der 2:1. Bei allen Versuchen, welche ich ausführte, scheidet sich immer Olivin zuerst aus. Der eutektische Punkt ist hier für die Ausscheidungsfolge belanglos, denn Olivin scheidet sich immer von Silikaten zuerst aus, wie es auch in Gesteinen beobachtet ist, auch wenn er in kleinen Mengen vorhanden ist.

Mischungen von Akmit und Orthoklas.

Es wurden zwei Mineralien gewählt, deren Schmelzpunkte weit auseinander liegen. Der Schmelzpunkt des Akmits von Drammen ist 950 bis 975°, also zirka 965°, der des angewandten Orthoklases 1210 bis 1220° also zirka 1215°. Das Akmitglas schmilzt bei 910°, das Orthoklasglas bei 1195°.

			Schmelzpunkt des Glases
1 Orthoklas 1 Akmit	Mischung	T_1 . . . . 1030° T_2 . . . . 1050°	920° 935°
2 Orthoklas 1 Akmit	Mischung	T_1 . . . . 1080° T_2 . . . . 1100°	960° 970°
1 Orthoklas 4 Akmit	Mischung	T_1 . . . . 990° T_2 . . . . 1000°	900° 910°

Der Vergleich der Schmelzpunkte der Gläser (festen Lösungen von Akmit und Orthoklas) hat hier keinen Wert, da der geschmolzene Akmit in braunes Glas und sehr viel Magnetit zerfällt.

Der Schmelzpunkt des Akmitglases (welches aber gar nicht mehr dem Akmit, sondern einer andern Mischung entspricht), ist 900°, also zwischen den Akmit-Orthoklas — (auch zwischen Akmit-Leucit)gläsern und reinem Akmit sind die Differenzen nur zirka 20°. Man kann daher gar keine Gesetzmäßigkeit mehr beobachten, um so mehr als für die einzelnen Mischungen auch nur geringe Differenzen sich ergeben.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

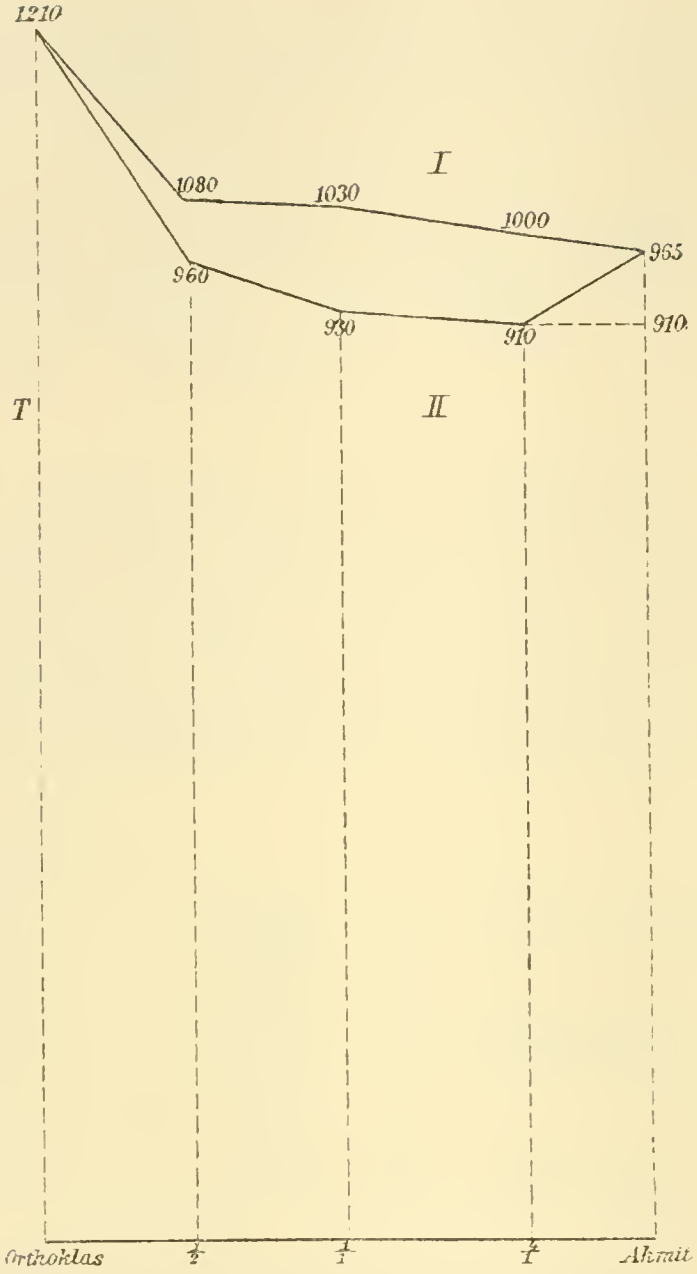

Fig. 6.

Orthoklas-Akmit.

I. Kurve der Schmelzpunkte der Mineralgemenge.
II. Kurve der Schmelzpunkte der Gläser.

Mischung von Änigmatit und Leucit.

2 Änigmatit
1 Leucit
} Mischung $T_1 = 1045°$. Beginn der Weichwerdung.
$T_2 = 1095$ bis $1100°$. Flüssigkeitseintritt.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Die Erstarrung des auf 1175° erhitzten Gemenges erfolgte bei 1035°, die wieder erhitzte glasige Schmelze hat nunmehr einen niedrigen Schmelzpunkt (1070°).

Zu bemerken ist, daß das auf 1175° erhitzte Gemenge keine unversehrten Leucite enthält, wohl aber wasserhelle umgeschmolzene Leucite, die aber glasig waren. Gerührt war nicht worden.

3 Änigmatit } Mischung $T_1 = 1040°$. Beginn der Weichwerdung.
1 Leucit } $T_2 = 1065°$. Flüssigkeitszustand.

Nach Erhitzen auf 1170° erfolgte die Erstarrung bei 1020°. Bei Wiederschmelzen erfolgte das Schmelzen bei 1060°.

Die rasch abgekühlte glasige Schmelze zeigt einen Schmelzpunkt von 990 bis 1000°, also trat eine Erniedrigung von zirka 60 bis 70° ein.

Schmelzversuche unter dem Mikroskop.

Bei dem Studium der Ausscheidungsfolge ist es oft sehr schwierig zu entscheiden, welches Mineral das ältere ist. Die Idiomorphie respektive Allotriomorphie allein kann, wie J. Vogt richtig hervorhebt, nicht entscheidend sein. Sicher ist man bei der Umschließung eines Minerals durch ein anderes, aber bei nur teilweiser Umschließung kann schon Unsicherheit sich ergeben, z. B. bei Fayalit, welcher auf Fig. 13 von Vogt's Arbeit im Rhodonit steckt, kann wohl der erstere oder der zweite jünger sein, eine Entscheidung ist schwierig.

Wenn ein Mineral in rasch abgekühlten Partien im Glas steckt, so wird es auch in langsamer abgekühlten, wo das Glas in kristallinisches Aggregat umgewandelt ist, als das ältere zu betrachten sein, wie schon J. Vogt bemerkt; dagegen bin ich nicht der Ansicht, daß die größeren Kristalle stets die älteren sein müssen, denn hier kommt die Kristallisationsgeschwindigkeit in Betracht. Magnetit wird sich immer neben großen Augiten in kleineren Kristallen ausscheiden und trotzdem ist er der ältere. Magnetit hat zwar ein großes Kristallisationsvermögen, aber eine geringe Kristallisationsgeschwindigkeit.

Bei Beobachtungen unter dem Mikroskop ergeben sich allerdings auch bei der Erkennung Schwierigkeiten, auf die ich

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

p. 194 aufmerksam machte. Die Methode ist vorläufig noch ganz neu und muß erst ausgebildet werden. Jedenfalls lassen sich aber die Temperaturgrenzen der Ausscheidungsperioden bestimmen und die Gleichzeitigkeit von Ausscheidungen ist gut zu beobachten.

Erster Versuch. Die Mischung von 2 Olivin 1 Hedenbergit wird unter dem Mikroskop geschmolzen.

Bei 1130° Beginn des Schmelzens, bei 1180° starke Korrodierung des Olivins. Bei 1200° war noch ungeschmolzener Olivin in der flüssigen Masse vorhanden, selbst bei 1220° war dies noch der Fall. Nachdem auf 1250° erhitzt worden war, wird abgekühlt. Bei 1150° Bildung von Magnetit. Bei 1090° keine andere Ausscheidung. Hierauf Bildung von vielen kleinen Kristallen, welche als Olivin erkannt wurden. Bei 1010° viele Nadeln von Augit, welche sich noch bei 970° und jetzt in stärkerem Maße bilden. Die Reihenfolge ist: Magnetit, Olivin, Augit, Glas. Es fällt auf, daß verhältnismäßig wenig Olivin sich bildete.[1] Wichtig ist, daß erst bei 1150° und bis zu 970° Abscheidungen beobachtet werden.

Zweiter Versuch. Die Mischung, 2 Akmit 1 Orthoklas, wurde unter dem Mikroskop geschmolzen.

Bei 990 bis 1000° tritt Rundung einzelner Akmitkristalle ein. Bei 1025° sind diese ganz abgerundet, einzelne sichtbare, größere Orthoklase bleiben unversehrt, bei 1030°, beginnt das Lösen der Orthoklase, bei 1060° starke Abschmelzung letzterer, bei 1080° bildet sich in einzelnen Orthoklaskristallen Flüssigkeit, bei 1100° ist alles geschmolzen. Der Schmelzpunkt des Orthoklases wird also von 1210° auf 1100° herabgesetzt, denn das Auftreten von Flüssigkeit im Innern der Orthoklase deutet auf Schmelzung und nicht auf Lösung, die ja von außen gleichzeitig wirkt.

Abkühlung der Schmelze. Bei 1040° blieb das Gemenge flüssig, bei 1030° bildeten sich Magnetitkörnchen. Einzelne feine Nadeln, wohl Natroneisenaugit, entstehen bei

[1] Der angewandte Kalkeisenolivin hat die Eigenschaft, im Schmelzflusse Magneteisen abzugeben.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

980°. Im Orthoklas sieht man einzelne Nadeln sich bilden. Bei 920° ist alles starr. Man überzeugt sich, daß Orthoklas glasig erstarrt ist. Das erste Erstarrungsprodukt ist Magnetit in Körnchen, Kriställchen und reihenförmigen Kristallaggregaten; derselbe bildet sich aus dem geschmolzenen Akmit. Hierauf folgt die Bildung von eisenreichem Augit bei 980° und bei 950 bis 940° die Erstarrung des Orthoklasglases. Die meisten Abscheidungen finden bei Temperaturen statt, bei welchen bereits Unterkühlung eingetreten war.

Dritter Versuch. 1 Diopsid 2 Albit wurden gemengt und unter dem Mikroskop geschmolzen.

Man beobachtet bei 1170° Schmelzen von einzelnen isolierten Albiten. Bei 1190° ist noch viel unveränderter Diopsid vorhanden, bei 1200° tritt totale Schmelzlösung ein. Bei der Abkühlung war bei 1165° noch keine Ausscheidung zu beobachten. Bei 1160° bilden sich faserige Diopside, bei 1140° kleine Diopsidmikrolithe. Bei 1050° sieht man Kriställchen, die ein anderes Aussehen haben wie die Diopside und möglicherweise Albite sind. Leider konnte infolge eines Unfalles der Versuch nicht weiter fortgesetzt werden. Die Ausscheidungsfolge entspricht nicht der Theorie, da sich zuerst Diopsid bildet. Die Bildung der Kriställchen erfolgt zum Teile im Stadium der Unterkühlung, der eutektische Punkt ist zirka 1160°.

Vierter Versuch. Ein Schliff eines Limburgits von Sasbach wurde unter dem Mikroskop geschmolzen.

Man sieht in diesem Schliff, welcher wohl nicht ganz dem eigentlichen Limburgit entspricht, große Augite, einen Hyalosiderit und mehrere Labradorite; sie liegen in einer schwärzlichbraunen, magnetitreichen, glasigen Grundmasse. Bei 1000° beginnt diese zu schmelzen, bei 1050° schmilzt sie gänzlich; es beginnen die früher erwähnten Einsprenglinge mit Ausnahme der Plagioklase korrodiert zu werden. Bei 1060° fängt die Korrosion der Plagioklase an, bei 1140° bedeutende Korrosion des Augites, der Augit zerbricht. Bei 1150° brechen die Plagioklase und schwimmen in der flüssigen Grundmasse, wie die fertigen Kristalle in der Lava. Bei 1180° ist der Augit geschmolzen. Bei 1195° fangen die Plagioklase an zu schmelzen (im Innern bildet

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

sich Flüssigkeit, die kleinen Plagioklase sind ganz verschwunden respektive gelöst).

Bei 1200 bis 1210° Schmelzen der größeren Plagioklase; die Maximaltemperatur betrug 1230°, hierauf wurde abgekühlt.

Bei 1170° scheidet sich Magnetit aus. Bei 1150° scheiden sich viele Augitnadeln aus, auch an den Stellen, wo die früheren Plagioklase lagen, ferner ein oder zwei stark brechende Kristalle, wahrscheinlich Olivin.

Bei 1140° vermehrte Augitnadelbildung. 1120° fortgesetzte Nadelbildung, Plagioklase. Bei 1065° Bildung von augitähnlichen Gebilden. Weitere Bildung von kleinen Magnetiten. Bei 1020° starke Bildung von Augit. Bei 960° Erstarrung.

Fünfter Versuch. Basalt von Zaffarana, unter dem Mikroskop geschmolzen.

Bei 1000° Beginn des Schmelzens, bei 1080° war das Ganze geschmolzen, es wurde noch bis 1140° erhitzt, dann abgekühlt.

Bei 1095° scheiden sich Magnetite aus, bei 1085° augitähnliche Bildungen (möglicherweise aber Olivin).

Bei 1080° Abscheidung von tafelartigen Plagioklasen, bei 1060° neuerliche Bildung von Plagioklasen; von 1030° bis 920° Bildung von zahlreichen Nadeln, deren Untersuchung ergab, daß sie Augite waren. Wir haben also abwechselnd Plagioklas und wieder Augit.

Sechster Versuch. Das Gemenge von 1 Anorthit 1 Hedenbergit wird unter dem Mikroskop geschmolzen.

Bei 1120° beginnt das Schmelzen. Bei 1170° ist das Gemenge flüssig, nachdem auf 1200° erhitzt war, wird abgekühlt.

Bei 1130° erfolgt Ausscheidung von Magnetit und Augit bei 1120° erfolgt die Ausscheidung weniger tafelartiger Kristalle, wahrscheinlich Plagioklase, bei 1100° scheidet sich noch Magnetit aus, bei 1080° begann wieder Ausscheidung von Augitnadeln.

Bei 1030° bildeten sich immer noch solche Nadeln, bei 1000° war alles fest. Es ergab sich, daß ein Teil glasig war; dieses Glas war sehr hell und daher wohl zum größeren Teil

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

aus Anorthit bestehend. Die Abkühlung dauerte 45 Minuten. Bei dieser verhältnismäßig raschen Abkühlung scheidet sich zuerst wenig Magnetit, dann Augit ab, aber ein großer Teil des Plagioklases bleibt im Glase.

Siebenter Versuch. Ein Glas von der Zusammensetzung 1 Leucit 4 Augit wurde unter dem Mikroskop geschmolzen.

Wir sahen bereits früher (p. 220), daß bei einem solchen Gemenge sich Augit zuerst ausscheidet und nur wenig Leucit, der zumeist im Glas bleibt. Zur Untersuchung des Erstarrungsvorganges war zuerst ein Glas aus den zwei Silikaten hergestellt worden und dann die Ausscheidung beobachtet. Dasselbe schmilzt bei zirka 1130°. Erst bei 1100° bilden sich Ausscheidungen, es sind kleine deutliche Augitnadeln, gleichzeitig und auch schon einige Grade höher kleine Mengen von Magnetit. Bei 1050° seltene rundliche winzige Leucitbildungen, bei 1000° wieder viel Augitnadeln.

Bei 980° sehr vereinzelte Magnetite. Bei 960° einzelne leucitähnliche Bildungen. Bei 950° Bildung von Augit in faserigen Aggregaten. Bei 940° Erstarrung.

Theorie der Silikatschmelzen.

Wie ich in der Einleitung bemerkte, halte ich es noch für etwas verfrüht, an die Theorie der Silikatschmelzen, als Lösungen betrachtet, zu schreiten.

Jedes Experiment kann neue Tatsachen zu Tage fördern und andrerseits wird manches von einem neuen Gesichtspunkt zu betrachten sein, wenn die physikalische Chemie sich mit den Silikaten mehr befaßt haben wird als bisher.

W. Meyerhoffer[1] hat nach dem Vorgange Ostwald's gezeigt, daß die Ausscheidungsfolge wesentlich von dem eutektischen Gemenge und der chemischen Zusammensetzung der Schmelze, verglichen mit jenem, abhängt.

Aber es ist die Meyerhoffer'sche Regel zahlreichen Einschränkungen unterworfen.

1. Durch chemische Umsetzungen, die in jedem Magma stattfinden und die man auch experimentell nachweisen kann,

[1] Z. f. Kristall., Bd. 36, p. 592.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

wie die Versuche von Lenarčič[1] zeigen; es können sich verschiedene Mineralien (Magnetit, Spinell, Augit), die nicht der ursprünglichen Schmelze entsprechen, in der dissoziierten Schmelze bilden.

2. Durch die Unterkühlung respektive Übersättigung, welche Meyerhoffer selbst besonders betrachtet hat; ich halte dafür, daß bei Schlacken und verschiedenen synthetisch dargestellten Gesteinen, wo nicht gerührt wird, dies eintreten wird, wahrscheinlich auch bei Laven und namentlich bei Ganggesteinen.

Meyerhoffer's und Vogt's[2] Regel ist aber theoretisch deshalb unsicher, weil die Silikate nicht dem Raoult'schen, Gesetze folgen. Nur dann ist dies der Fall, wenn man statt der Mineralien die amorphen Gläser nimmt und die Schmelze als eine Lösung der Mineralien betrachtet, während sie eigentlich nur die der glasigen Modifikationen ist.

Wenn wir jedoch die Schmelzpunkte der festen Lösung, der Gläser mit den Schmelzpunkten der Mineralien vergleichen, so finden wir, daß ein eutektischer Punkt, unter dem Schmelzpunkte beider Komponenten gelegen, vorhanden ist und dann ist die Regel teilweise richtig, obgleich auch Ausnahmen vorkommen, von denen wir ja viele kennen gelernt haben, so daß sie eine Regel mit sehr vielen Ausnahmen wird.

Andrerseits habe ich Fälle erwähnt, bei denen eines der angewandten Silikate sich überhaupt nicht ausscheidet, entweder weil es glasig erstarrt oder aber, weil eine chemische Umsetzung stattfindet; so kann es vorkommen, daß eisenreichere Augite, Olivine sich in Magnetit und Glas umsetzen.

Vogt's und Meyerhoffer's Regel, wonach der eutektische Punkt ausschlaggebend ist, tritt also nicht immer ein. Bei überwiegendem Plagioklas kann sich auch Augit zuerst ausscheiden und der Olivin scheidet sich immer zuerst aus, auch wenn er in kleinen Mengen vorhanden ist; dasselbe gilt für Magnetit.

---

[1] Zentralblatt f. Min., Geol., 1903.

[2] Vogt hat übersehen, daß Meyerhoffer ganz mit Recht nur den Fall betrachtet, daß keine doppelten Umsetzungen stattfinden, dieser Fall ist aber ein seltener.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Das dürfte nicht möglich sein, wenn die Gesetze der verdünnten Lösungen ohne weiteres auf die Silikatschmelzen zu übertragen wären, es finden hier sehr komplexe Vorgänge statt, was auch schon Morozewicz hervorgehoben hat.

Der Olivin scheidet sich z. B. in Kombination mit Plagioklas immer zuerst ab, wo er nicht im Überschusse vorhanden ist und aus rascher gekühlten Schmelzen sogar oft allein; er kann auch kleine Mengen von Kalkfeldspat aufnehmen und verschlucken (vgl. p. 202). Bei der Kombination Augit-Olivin ergibt sich ein ähnliches Resultat. Bei Olivin-Magnetit ist dies auch der gewöhnliche Fall, die von Vogt abgebildeten Olivine mit zonarem Magnetit ähneln manchen Schichtkristallen. Selbstverständlich kann aber auch mitunter infolge chemischer Reaktion Neubildung erfolgen und das scheint bei unterkühlter Lösung zu erfolgen. Solche Fälle, wo Olivin sich zuerst ausscheidet vor Magnetit, erwähnte Morozewicz. (Es wird sich die Notwendigkeit ergeben, die Mischungsreihe Olivin-Magnetit zu behandeln.)

Magnetit ist in Olivin löslich, bei Abkühlung tritt für eine gewisse Temperatur Übersättigung ein, von Magnetit scheidet sich ein Teil ab, dann wird der übersättigte Olivin ausgeschieden, hierauf wieder der Rest des Magnetits, der bei der ermäßigten Temperatur nicht mehr löslich ist, wieder ausgeschieden, es entstehen Olivinkristalle mit Magnetitzonen.[1] Zur Beobachtung solcher Vorgänge wird sich das Kristallisationsmikroskop besonders eignen.

Bei Labradorit und Magnetit, bei welchen die Schmelzpunkte um zirka 50° differieren, liegt der eutektische Punkt (immer vorausgesetzt, daß man von einem solchen sprechen kann), trotz der geringen Differenz in der Nähe des Labradorits.

Bei Labradorit und Augit, deren Schmelzpunkte nur wenig voneinander differieren, liegt der eutektische Punkt bei der Mischung: 5 Labradorit 1 Augit, also näher bei dem schwer schmelzbaren Mineral. Hier bestätigt sich die Vogt'sche Regel nicht, ebenso wenig, wie bei dem ebenerwähnten Fall.

---

[1] Ähnlich scheint der Vorgang der Mischkristalle von Jod und Jodkalium (Sommerfeldt, N. J. f. Min. 1902, II, 61).

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Es gibt daher sicher viele Fälle, wo die Ausscheidungsfolge nicht von dem Mengenverhältnisse abhängt, wie die Kombinationen von Augit, Labrador mit Olivin zeigen. Ich finde also, daß die Vogt'sche Regel viele Ausnahmen zeigt. Bei geringen Unterschieden der Schmelzpunkte liegt der eutektische Punkt nicht sehr tief und da scheidet sich bald das eine, bald das andere früher aus. Sehr wichtig sind daher die Temperaturverhältnisse, auf deren Bedeutung ich schon früher hingewiesen habe.[1]

Indessen hängt gewiß in manchen einfachen Fällen, in welchen die erwähnten Komplikationen nicht eintreten, die Ausscheidungsfolge von dem eutektischen Punkte ab, wie es Meyerhoffer gezeigt hat und wir haben ja einige Mischungsreihen kennen gelernt. Aber der Einfluß der andern Faktoren Abkühlungsverhältnisse, Übersättigung, Dissoziation, Impfung, Kristallisationsvermögen, Kristallisationsgeschwindigkeit, ferner der in der Lösung vor sich gehenden chemischen Reaktionen darf nicht unterschätzt werden. Die Versuche unter dem Mikroskop zeigen, daß die Ausscheidung zum größeren Teile im Stadium der Unterkühlung vor sich geht, wo die eutektische Regel nicht mehr gilt, d. h. modifiziert werden muß. Wir haben auch Einfluß von Rühren respektive Schütteln kennen gelernt.

Auch die Dissoziation und das Vorhandensein von Keimen der in der Lösung dissoziierten Verbindungen sind von Einfluß. Erst in letzter Linie ist zu nennen der Schmelzpunkt. Der Schmelzpunkt ist namentlich dort von Einfluß, wo die Schmelzpunkte sehr voneinander verschieden sind, da scheidet sich vielleicht das hochschmelzende Mineral früher aus, wie schon in früherer Zeit hervorgehoben worden ist; aber das ist ein seltener Fall und im allgemeinen hat der Schmelzpunkt keine Bedeutung.

Einfluß der Schmelzpunkte.

Daß die Schmelzpunkte auch bei der von mir schon 1890 vertretenen Ansicht, es seien die Gesteinsmagmen Lösungen,

---

[1] Zentralblatt 1902, 546.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

eine gewisse Wichtigkeit besitzen, hatte ich[1] früher betont. Brauns[2] schreibt wie Meyerhoffer[3] den Schmelzpunkten gar keine Bedeutung zu im Gegensatz zu Becke.[4]

Vogt[5] bestätigt dies ebenfalls; obzwar er in früheren Arbeiten jenen keine Bedeutung beilegte und obgleich er im ersten Teile seiner Arbeit das einzige Gewicht auf seine Individualisationsgrenzen, d. h. auf die Azidität der Schmelze legt und diese durch die Lage des eutektischen Punktes erklärt, so sieht er sich doch im weiteren Verfolge seiner Studien genötigt, einen zweiten Gesichtspunkt heranzuziehen, den Schmelzpunkt. Das sind aber Gesichtspunkte, die sich nicht ganz decken. Ich lege jedoch heute dem Schmelzpunkte keine große Bedeutung bei. Es ist auch nicht richtig, wie Vogt meint, daß die Schmelzpunkte der basischen Mineralien höher sind wie die der sauren; ein Zusammenhang existiert nicht zwischen Schmelzpunkt und Basizität (höchstens bei den isomorphen Mischungen).

Vogt glaubt aus der Formel

$$e = 0{\cdot}02 \times \frac{T^2}{\lambda}$$

schließen zu können, daß die Ausscheidung von dem Schmelzpunkt abhänge, da T, zum Quadrat erhoben, ausschlaggebend sei. Es ist aber noch sehr fraglich, ob die Formel überhaupt anwendbar ist. Man darf keinesfalls den Einfluß der Schmelzpunkte überschätzen. Vor allem sind bei Silikaten, wenigstens bei den gesteinsbildenden, die Schmelzpunktsdifferenzen sehr geringfügige, wenn man von Leucit und Olivin einerseits, von einigen Natron-Augiten und Hornblenden andrerseits absteht. Quarz kommt nur bei Ausscheidung in Gegenwart von Wasser in Betracht. Wir haben aber an zahlreichen Beispielen gesehen, daß die Schmelzpunkte der Feldspate,

---

[1] Chemische Mineralogie, p. 213.

[2] Tschermak's Mineralog. Mitteilungen, Bd. XIV.

[3] Z. f. Kristall., Bd. III, p. 592.

[4] Tschermak's Mineralog. Mitteilungen, Bd. XVI.

[5] L. c. p. 160.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Augite, Nepheline keine Rolle spielen, hier hängt alles von den erwähnten Faktoren ab.

Es geht aus meinen zahlreichen Messungen kristallisierter Silikate hervor, daß die Schmelzpunkte derselben, wenn man sich an die gesteinsbildenden Silikate hält, nur in geringen Grenzen variieren.[1] Zwischen 1150 bis 1250° liegen fast alle Schmelzpunkte der Silikate, nämlich sämtlicher Feldspate, Augite, Hornblenden (mit Ausnahme der seltenen Akmite, Änigmatite), Glimmer, einem Teil der Olivine und des Nephelins. Nur Leucit und eisenarmer Olivin schmelzen um 60 bis 80° höher.

Ferner wissen wir aus den von Vogt zitierten Bestimmungen Ackerman's, daß die Schmelzwärmen der Silikate nur wenig voneinander differieren.

Anders verhält es sich mit isomorphen Mischungen respektive solchen Mischlingskristallen. Hier wird die schwerer schmelzbare Komponente zuerst sich ausscheiden, wie z. B. bei den Plagioklasen. Darauf werde ich später noch zurückkommen. Bei den Plagioklasen scheidet sich Anorthit zuerst ab, wie Becke bereits früher behauptet hat.

Bei vielen Mineralien von hohem Schmelzpunkte dürfte das beobachtete Auftreten als erste Ausscheidung gar nicht vom Schmelzpunkte abhängen. Man kann allerdings annehmen, daß die eutektische Mischung mit der niedriger schmelzenden Komponente nahezu zusammenfälit, das müßte aber durch Beobachtungen respektive Messungen bewiesen werden, wenn es auch denkbar ist. Es scheint, daß die betreffenden Verbindungen überhaupt schwer löslich sind, sonst könnten sie sich nicht so früh ausscheiden und das zeigen hier einige meiner früheren Versuche. Nehmen wir Magnetit, welcher zumeist bei der Ausscheidung den Anfang macht.

Die Bildung des Magnetits geht in der Silikatlösung durch Verbindung von Fe_2O_3 und FeO vor sich, da die dissoziierte Schmelze beide enthält. Magnetit bildet sich auch dort, wo man Schmelzen vor sich hat, die keinen Magnetit vor dem Schmelzen zeigten. Diese Reaktion beginnt bei der Abkühlung (beim Auf-

[1] Zu demselben Resultate gelangt für künstliche Silikatmischungen von Na_2SiO_3 und $CaSiO_3$ Kultuschoff (Zeitschr. f. anorgan. Chemie, 1903).

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

hören der Dissoziation), hält aber lange an. Unter dem Mikroskop beobachtet man wiederholte Abscheidung von Magnetit, obgleich ich immer beobachtete, daß der Anfang der Abscheidung dem Magnetit zufällt.

Die Löslichkeit des Magnetits in Albit, Labrador, Anorthit, Augit ist groß, sie hängt aber von der Temperatur ab; da Magnetit ungefähr 5 bis 10% eines Gesteins bildet, so muß er z. B. bei 1220 bis 1250°, nach Versuchen von Lenarčič, im feldspatreichen Magma löslich sein. Nun zeigt aber die Untersuchung unter dem Mikroskop, daß sich Magnetit nicht über 1200° ausscheidet, zumeist weit unter dieser Temperatur, bei dieser ist Magnetit nicht mehr löslich. Die Magnetitbildung kann aber auch, wie die Untersuchungen unter dem Mikroskop zeigen, nach der Augit- und der Plagioklasbildung sich noch fortsetzen, sie wird eben aufhören, wenn die Löslichkeit bei bestimmter Temperatur erreicht ist und bei einer niedrigeren Temperatur wieder beginnen, da für diese ein anderer Löslichkeitsgrad bedingt ist.

Die frühe Ausscheidung mancher akzessorischen Bestandteile: Apatit, Zirkon, Korund dürfte davon herrühren, daß das Silikatmagma davon nur wenig aufzulösen vermag und daher diese bei der Abkühlung sich ausscheiden. Korund[1] ist, wie aus meinen Versuchen hervorgeht, in den Magmen weniger löslich als andere Mineralien, ebenso hat jedenfalls Zirkon auch dieselbe Eigenschaft. (Diese Körper haben geringes Leitvermögen.)

Alle diese Mineralien haben auch hohen Schmelzpunkt und Mineralien von hohem Schmelzpunkt können sich zuerst ausscheiden, wenn die Lösung noch sehr flüssig ist und eine hohe Temperatur besitzt, es sind solche, welche in der betreffenden Lösung wenig löslich sind. Siehe darüber meine Versuche (Tschermak, Bd. XXI, 1902).

[1] Die Tatsache, daß z. B. Lagorio (Z. f. Kristall., Bd. XXIV, p. 291) in verschiedenen Gesteinen bei längerer Behandlung in Schmelzlösung Korund auflösen konnte, ändert daran nichts, denn bei genügender Zeit und hoher Temperatur müssen Versuche, bei welchen kleinere Mengen in größeren Mengen von Silikatschmelzen eingetaucht waren, immer schließlich zu einer Lösung der eingetauchten Mineralien führen. Man wird nur beobachten können, daß dies bei einem schneller, bei anderen langsamer geschieht, daher letztere schwerer löslich sind; zu diesen gehört unter andern der Korund.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Vogt[1] bezeichnet Rosenbusch's Satz, daß die in geringen Mengen vorhandenen Substanzen früher auskristallisieren, als direkt falsch, da gerade der umgekehrte Fall richtig sei, auch streitet der Satz gegen die Fundamente der Lösungstheorie. Ich habe bereits früher Ähnliches gesagt.[2] Es entspricht aber dieser Satz einer gewissen Erfahrung und er wird durch die Versuche bestätigt, nur muß er anders erklärt werden. Nicht wegen, sondern trotz der geringen Menge scheiden sich jene Stoffe zuerst aus.

Die von Rosenbusch hervorgehobene Tatsache ist nicht unrichtig, aber die Erklärung kann nicht anerkannt werden, nur diese ist unrichtig. Warum scheiden sich aber jene Mineralien früher ab? Spinell, Korund, Titanit, zum Teil Olivin sind in den betreffenden Schmelzen bei der Ausscheidungstemperatur schwer löslich und können sich daher abscheiden, ohne daß sie wieder gelöst werden. Diese Körper sind zum Teil durch chemische Reaktion in der dissoziierten Lösung entstanden. Die einfachen Verbindungen bilden sich zuerst infolge der Affinität der freien Oxyde, sie können infolge ihrer schwereren Löslichkeit und nicht wegen ihrer größeren Schmelzbarkeit zur Ausscheidung gelangen. Hier wäre eher ein gewisser Einfluß der Leitfähigkeit denkbar.

Bei Magnetit wäre aber auch zu beachten, daß bei rascher und langsamer Abkühlung die Ausscheidung nicht immer dieselbe ist. Bei rascher Abkühlung scheidet sich naturgemäß weniger ab,[3] wie aus den Versuchen von Lenarčič hervorgeht, da sich eine feste unterkühlte Lösung bildet.

Daß der Schmelzpunkt des Magnetits bei seiner frühen Abscheidung nicht in Frage kommt, braucht wohl nicht nochmals ausgeführt zu werden. Die Ursache ist in der Dissoziation der Oxyde gelegen und der schweren Löslichkeit.

Ich glaube daher, daß nur bei isomorphen Mischungen, z. B. bei den Plagioklasen, das schwerer schmelzbare Silikat sich zuerst abscheidet, daß aber sonst der Schmelzpunkt nur einen indirekten Einfluß hat. Nur werden sich bei hoher Tempe-

---

[1] L. c. p. 160.

[2] Zentralblatt 1902, p. 542.

[3] Vergl. Morozewicz, Tschermak's Mineralog. Mitteilungen, Bd. XVIII.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

ratur, z. B. bei 1200°, keine Verbindungen ausscheiden können, die einen niedrigeren Schmelzpunkt haben. Vielleicht scheidet sich oft bei raschem Abkühlen deshalb Spinell und nicht der isomorphe Magnetit ab, da der Schmelzpunkt des letzteren 50° niedriger ist.[1] Die Ursache, weshalb sich Olivin, Korund früher ausscheiden, wird nicht in der Schmelzbarkeit zu suchen sein, sondern hauptsächlich in ihrer Schwerlöslichkeit bei der betreffenden Temperatur.

Auch die Ansicht Vogt's, daß der Einfluß der Schmelzpunkte aus der durch diese beeinflußten Lage des eutektischen Punktes zu suchen sei, scheint mir nicht richtig. Aus den Beobachtungen der Erstarrung unter dem Mikroskop ergibt sich, daß die Erstarrungen bei verhältnismäßig niedriger Temperatur im unterkühlten Zustande stattfinden, bei meinen bisherigen Versuchen von 1180° abwärts, also in einem Temperaturgebiete, welches bereits unter dem der meisten Schmelzpunkte der gesteinsbildenden Mineralien liegt, der Schmelzpunkt kann hier keinen Einfluß mehr haben, sondern nur die Löslichkeit, meistens sind aber die schwer schmelzbaren Mineralien auch die schwer löslichen, wie ich schon früher betont habe,[2] und diese Koinzidenz führte dazu, den Schmelzpunkt als die Ursache der früheren Abscheidung anzusehen.

Einfluß des eutektischen Punktes.

Vogt zieht aus den Erfahrungen bei den Legierungen den Schluß, daß der eutektische Punkt zwischen zwei im Schmelzpunkte sehr bedeutend voneinander abweichenden Mineralien ganz in der Nähe des leicht schmelzbaren liegen muß. Versuche liegen nicht vor, es ist aber diese Ansicht wohl richtig (immer vorausgesetzt, daß es sich um den Schmelzpunkt von entsprechenden Gläsern handelt) und sie wird durch die Beobachtung an Gesteinen und künstlichen Schmelzen bestätigt.[3]

---

[1] Und wohl auch deshalb, weil Magnetit bei so hoher Temperatur auch ganz gelöst würde.

[2] Tschermak's Mineralog. Mitteilungen, Bd. XX, 1901.

[3] Mit Ausnahme des Quarzes, denn dieser ist nicht ein mäßig schwer schmelzbares Mineral, sondern eines der schwerst schmelzbaren. Sein Schmelzpunkt differiert von dem des Korundes (nach einer Mitteilung des Herrn

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Wir haben jedoch gesehen, daß die Schmelzpunkte der Mineralgemenge, wenn wir darunter den Punkt verstehen, wo nicht nur eines derselben flüssig ist, sondern denjenigen, wo auch das zweite im Schwinden begriffen ist, ziemlich dem arithmetischen Mittel der Schmelzpunkte entsprechen.

Der Erweichungspunkt kann allerdings, namentlich bei Mineralgemengen von ungleichem Schmelzpunkte, ziemlich tief unter diesem liegen, aber stets höher als der Schmelzpunkt der niedriger schmelzbaren Komponente. Aber dieser Erweichungspunkt gibt keinen Gleichgewichtspunkt an, denn bei dieser Temperatur ist ein Teil der schwerer schmelzbaren Komponente noch ungelöst. Will man dagegen den Punkt angeben, wo alles flüssig ist, so muß man bei den erprobten Mischungen die Temperatur um 30 bis 60° steigern. Es hat also dieser Erweichungspunkt keine Bedeutung. Erweichung tritt ein, wenn ein Teil der Mischung flüssig geworden ist.

Aus den Versuchen von Michaela Wutschnik geht hervor, daß bei Albit-Diopsid die Gläser verschiedener Mischungen fast denselben Schmelzpunkt zeigen; ebenso bei Leucit-Akmitmischungen. Bei Hedenbergit-Anorthitgemengen liegen die Schmelzpunkte der Gläser über dem des Hedenbergits.

Wir wollen aber, trotzdem hierin zwischen Silikaten und andern Verbindungen ein Unterschied existiert (vergl. darüber p. 198), von diesem vorläufig absehen und die eutektischen Punkte vergleichen. Solche sind zu beobachten, wenn wir die Ausscheidungspunkte der Mineralien vergleichen statt der Schmelzpunkte.

Dr. Küch in Hanau) nur um zirka 100°. Was den Quarz anbelangt, der sich in den Gesteinen, auch wenn er in größeren Mengen vorkommt, zuletzt bildet, so wäre es möglich, daß er durch die Wechselwirkung des Wassers und der Kieselsäure auf die Basen entsteht. Wie Arrhenius gezeigt hat, ist Wasser bei hoher Temperatur im stande, Kieselsäure zu verdrängen und sich mit den Basen zu verbinden. Wenn nun die Temperatur sinkt, so wird dieses Wasser wieder von der Kieselsäure verdrängt. Ist diese aber in größerer Menge vorhanden, als zur Sättigung der Basen notwendig, so wird sie sich zum Schlusse, nachdem alle Verbindungen sich abgeschieden, ebenfalls absetzen. Die Tatsache, daß Quarz sich sehr spät ausscheidet, kann aus der Lage des eutektischen Punktes nicht erklärt werden, denn hier müßte dasselbe wie bei Spinell eintreten.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Sind Silikatschmelzen mit verdünnten Lösungen vergleichbar und gelten für sie die Gesetze der Lösungen? Obgleich wir einen direkten Beweis dafür nicht haben, so ist doch die Wahrscheinlichkeit vorhanden; nur sind Gesteine keine verdünnten Lösungen, sondern konzentrierte. Wenn Labradorit, Magnetit, Augit in einem Gestein vorhanden sind, so war die Lösung nur für den gelösten Magnetit und für die akzessorischen Gemengteile, wie Apatit, Erze eine verdünnte, nicht aber für Labradorit und Augit. Gerade aber der in geringsten Mengen vorhandene Bestandteil scheidet sich zuerst ab. Dies hat wohl Rosenbusch zu seiner früher erwähnten Regel geführt, die aber bei den Hauptbestandteilen nicht immer zutrifft. Die Ausscheidung dieser Stoffe ist aber teilweise auf etwas anderes zurückzuführen, wie wir früher sahen, auf Dissoziation und chemische Umsetzung. Die einfachen Verbindungen scheiden sich zuerst ab vor den komplizierten Molekülgruppen.

Anwendung der Gesetze verdünnter Lösungen auf Silikatschmelzen.

Das Raoult'sche Gesetz lautet bekanntlich:

»Löst man in einem beliebigen Lösungmittel äquimolekulare Mengen beliebiger Substanzen auf, so wird der Gefrierpunkt um gleich viel erniedrigt.«

Wir sahen, daß der Gefrierpunkt der Gläser tatsächlich erniedrigt wird, aber nicht der Schmelzpunkt der Silikate.

Unter Zuhilfenahme der Regel van t'Hoff's ergibt sich der Satz der physikalischen Chemie:[1]

1. Zusatz eines fremden Stoffes erniedrigt in allen Fällen den Gefrierpunkt.

2. Die durch den fremden Stoff hervorgerufene Gefrierpunktserniedrigung des Lösungsmittels ist seiner Konzentration in der Mehrzahl der Fälle proportional (Blagden) in allen Fällen nämlich, wo der gelöste Stoff im Zustande der Lösung auf einheitlichen, nicht im Dissoziations- oder Polymerisationszustande befindlichen Molekülen besteht.

---

[1] Nernst, Theoret. Chemie, 459.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Letzteres ist uns nun unbekannt und es müßte für viele Mischungen zweier Mineralien Proportionalität konstatiert werden, um schließen zu können, daß bei Anwendung des kleinsten Molekulargewichtes in der Formel, z. B. $NaAlSi_3O_8$, $KAlSi_2O_6$, $CaMgSi_2O_6$ keine polymeren Moleküle vorhanden sind. Ich glaube eher, daß Polymerie vorliegt, obgleich dies heute noch nicht entschieden ist.

Die Gefrierpunktserniedrigung berechnen wir aus der Formel van t'Hoff's

$$t = \frac{m}{M} \times \frac{0 \cdot 02\, T^2}{\lambda}$$

wobei $m\,g$ des zugesetzten Stoffes auf 100 g des Lösungsmittels kommen. M ist das Molekulargewicht des zugesetzten Stoffes; T die Schmelztemperatur des lösenden Stoffes in absoluter Zählung, λ die Schmelzwärme in g cal. pro g Substanz. Ob diese Formel mit Rücksicht auf die Dissoziation und mögliche Polymerisation gültig, ist wohl sehr fraglich.

Wenn aber J. Vogt behauptet, daß er aus sechs Mineralgemengen die Werte für λ und T eingesetzt habe und die Beobachtung mit der Berechnung stimme und daß ferner das Molekulargewicht der gelösten Mineralien dasselbe sei wie das chemische Molekül, so kann man vorläufig eine derartige Behauptung nicht als richtig anerkennen.

Wir wollen davon absehen, daß er die latente Schmelzwärme zu ein Fünftel der gesamten Schmelzwärme annimmt, vor allem ist die Bestimmung der Schmelzpunktserniedrigung keine genaue und auch die Schmelzpunkte in absoluter Zählung sind nicht genau. Was wir bestimmen, sind relative Werte. Sind hier schon Irrtümer von $\pm$ 20° ganz sicher, so können alle Werte noch Irrtümern ausgesetzt sein, die sie noch um weitere $\pm$ 20 bis 30° ändern würden. Dieselbe und eher noch eine größere Unsicherheit herrscht bei der Bestimmung der molekularen Schmelzpunktserniedrigung und ebenso bei ihrer Berechnung (wobei der Fehler von T in der zweiten Potenz erscheint).

Aber bei der Anwendung der Formel stoßen wir noch auf fernere Schwierigkeiten. Vor allem haben wir es fast nie mit

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

verdünnten, sondern mit sehr konzentrierten, teilweise übersättigten Lösungen zu tun. Der Dissoziationsgrad bleibt ebenfalls unberücksichtigt.

Bei der Berechnung der Gefrierpunktserniedrigung mit der Beobachtung ergibt sich keine Übereinstimmung, denn sie wechselt oft nur wenig bei verschiedenen Konzentrationen, bei molekularen Mischungen in verschiedenen Verhältnissen, z. B. Albit-Hedenbergit, Akmit-Orthoklas, Anorthit-Hedenbergit, sind die Differenzen oft nur 20 bis 30°. Da aber die Bestimmung selbst mit einem großen Beobachtungsfehler von 40° behaftet ist, so ist die für e eingesetzte Zahl ganz unsicher. Ebenso ist T unsicher und auch für λ haben wir keine genauen Werte.

Wenn also T, λ so stark schwanken, so hat eine Berechnung wohl keinen Wert, und wenn in einigen Fällen Beobachtung und Berechnung stimmen, so kann dies auch nur ein Zufall sein, indem die Fehler sich gegenseitig aufheben. Solche Berechnungen entbehren der Beweiskraft.

Es geht aus der Formel hervor, daß, wenn die Gesetze der molekularen Gefrierpunktserniederung anwendbar wären, die verschiedenen Mischungen von Augit-Leucit, Leucit-Akmit, Anorthit-Hedenbergit bei den angewandten Konzentrationen Schmelzpunktserniedrigungen zeigen müßten, die je nach dem Mischungsverhältnisse Differenzen von 100 bis 50° zeigen müßten, sie zeigen aber nur solche von 20 bis 30°. Der Schmelzpunkt eines Akmit-Leucitglases z. B. variiert sehr wenig, ob das Verhältnis der beiden angewandten Mineralien nun 1 : 2 oder 1 : 1 ist.

Die verschiedenen Hedenbergit-Anorthitgläser zeigen trotz der Verschiedenheit der Mischungen keine bedeutenden Unterschiede im Schmelzpunkte, jedenfalls weit geringere als die Mischungen der kristallisierten Verbindungen selbst, deren Schmelzpunktserniedrigung aber nur eine einseitige ist.

Es ist also, wie aus den Versuchen hervorgeht, die Gefrierpunktserniedrigung nicht der Konzentration proportional, daher müßte der gelöste Stoff eher aus polymerisierten Molekülen bestehen, also ganz das Gegenteil von dem, was J. Vogt behauptet, würde eintreten. Gerade die Tatsache, daß die Schmelzpunktserniedrigungen bei sehr verschiedener Konzentration wenig

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Unterschiede zeigen, führt zu dem Resultate, daß, wenn wir überhaupt berechtigt wären, was noch sehr fraglich ist, die Formel

$$\frac{m}{M} \times \frac{0{\cdot}02\ T^2}{\lambda}$$

gelten zu lassen, der Faktor M sehr groß sein muß, um bei Variationen von m zwischen 10 bis 50° so kleine Differenzen hervorzubringen, daher eher anzunehmen wäre, daß die einfachen Molekularzahlen nicht die richtigen sind, sondern Vielfache derselben.

In vielen Fällen kommt dazu, daß sich bei dem Schmelzen zweier Körper ein dritter bildet, wodurch die Anwendbarkeit der Formel aufhört, z. B. bei Akmit und Orthoklas erhalten wir Magnetit und Glas und in vielen andern Fällen bilden sich neue Stoffe. Dadurch wird die Sachlage sehr kompliziert.

Abgesehen davon findet aber auch in manchen Fällen bei solchen »festen Schmelzlösungen« gar keine Schmelzpunktserniedrigung unter den Schmelzpunkt des niedrigst schmelzenden Körpers statt, sondern mitunter sogar eine Erhöhung. Wenn man nun noch dazu berücksichtigt, daß die feste Lösung eigentlich etwas ganz anderes ist als das Mineralgemenge selbst, daß die Schmelzpunkte der Silikatgemenge eher additive Eigenschaften der Komponenten sind und daß nur in wenigen Fällen eine wirkliche Schmelzpunktserniedrigung eintritt, so wird man zu dem Resultate kommen, daß die Gesetze für die Silikatschmelzen vielleicht manche Abweichungen von denen der verdünnten Lösungen zeigen.

Die Ursache dieser Abweichungen ist darin zu suchen, daß wir es mit konzentrierten Lösungen zu tun haben, vielleicht auch in der Komplexität der Silikatmoleküle und in dem verschiedenen Dissoziationsgrad.

In der Schmelzlösung sind verschiedene Gruppen dissoziiert, z. B. FeO, MgO, Al_2O_3, SiO_2, Fe_2O_3, außerdem die Silikate $KAlSi_2O_6$, $KAlSi_3O_8$, Ca_2AlSiO_6 neben den freien Ionen.

Bei der Erstarrung verbinden sich zuerst FeO, MgO mit Al_2O_3 oder Fe_2O_3, MgO mit SiO_2 zu Orthosilikat, später kommen

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

die komplizierten Gruppen, es finden also Reaktionen statt. Sind große Überschüsse von Al_2O_3 vorhanden, so können sie sich als Korund ausscheiden, es hängt dies vom Aziditätsgrad ab.[1]

Bei Feldspaten, Leucit, Tonerde-Augit etc. spielt dieser eine geringere Rolle, hier kann beispielsweise Ca O oder Al_2O_3 bald in die Feldspate, bald in die Augite hineingehen. Die Kaliumverbindung kann bald als Orthoklas oder als Leucit erstarren. Die einfachen Verbindungen scheiden sich zuerst ab, dann folgen die komplizierten, und es bilden sich durch Reaktion beim Zusammenschmelzen neue Stoffe.

Die Schmelzen stellen nun eine elektrisch dissoziierte Lösung dar, aber der Dissoziationsgrad ist kein großer, es ist zweifelhaft, ob viele freie Ionen vorhanden sind, wohl aber ist es wahrscheinlich, daß die einfachen Oxyde vorhanden sind. Ferner dürften auch kompliziertere Gruppen in der Lösung vorhanden sein, und zwar gerade die am häufigsten sich ausscheidenden Silikate.[2]

Ich halte trotzdem für wahrscheinlich, daß die Schmelzen Lösungen darstellen und daß die Lösungsgesetze, allerdings nur annähernd, wohl Geltung haben mögen, obgleich wir einen wichtigen Unterschied gefunden haben, daß die kristallisierten Silikate dem Raoult'schen Gesetze nicht folgen.

Eine Analogie finden wir in der Ausscheidungsfolge der Hauptbestandteile, ferner in der Dissoziation der geschmolzenen Magmen, die durch die Impffähigkeit bewiesen wird, ferner in dem Umstande, daß die Schmelzen bei Elektrolyse sich ähnlich wie Lösungen verhalten, wie direkte Versuche von mir bewiesen haben.[3]

Was nun die eutektischen Punkte und ihren Zusammenhang mit dem »Aziditätsgrade« betrifft, so ist allerdings zu konstatieren, daß bei Mischungen, in welchen Magnetit, Olivin, Diopsid, Spinell vorhanden ist, offenbar der eutektische Punkt

---

[1] Wie Lagorio und Morozewicz gezeigt haben.

[2] Es wird sich die Notwendigkeit ergeben, die Leitfähigkeit verschiedener Silikatschmelzen zu messen, um über den Grad des Zerfalls Aufschluß zu erhalten.

[3] Die chemische Zusammensetzung der Monzonigesteine. Tschermak's Mineralog. Mitteilungen, XXI. Bd., 3. Teil.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

sehr nahe bei dem zweiten leichter schmelzbaren Minerale liegt. Der Einfluß der chemischen Zusammensetzung ist ein sehr geringer, weil überhaupt in allen vorkommenden Mischungen jene Mineralien sich zuerst ausscheiden. Ebenso scheidet sich ohne Rücksicht auf den eutektischen Punkt Olivin immer vor Labrador aus. Es sind also bei der Ausscheidungsfolge offenbar andere Faktoren tätig, die die theoretischen Gesichtspunkte beeinträchtigen.

Die Schmelzpunktserniedrigungen sind relativ keine bedeutenden und wechseln nur wenig mit der Konzentration, und infolge der fast immer einseitigen Lage des eutektischen Punktes sind die Zustandsfelder sehr verschieden groß, außerdem spielt sich, wie die Beobachtung unter dem Mikroskop zeigt, die Abkühlung zumeist im übersättigten Zustande ab (im Zustandsfelde IV Meyerhoffer's, dessen Skizze ich hier mit Berücksichtigung der wirklichen Lage des eutektischen Punktes wiedergebe).

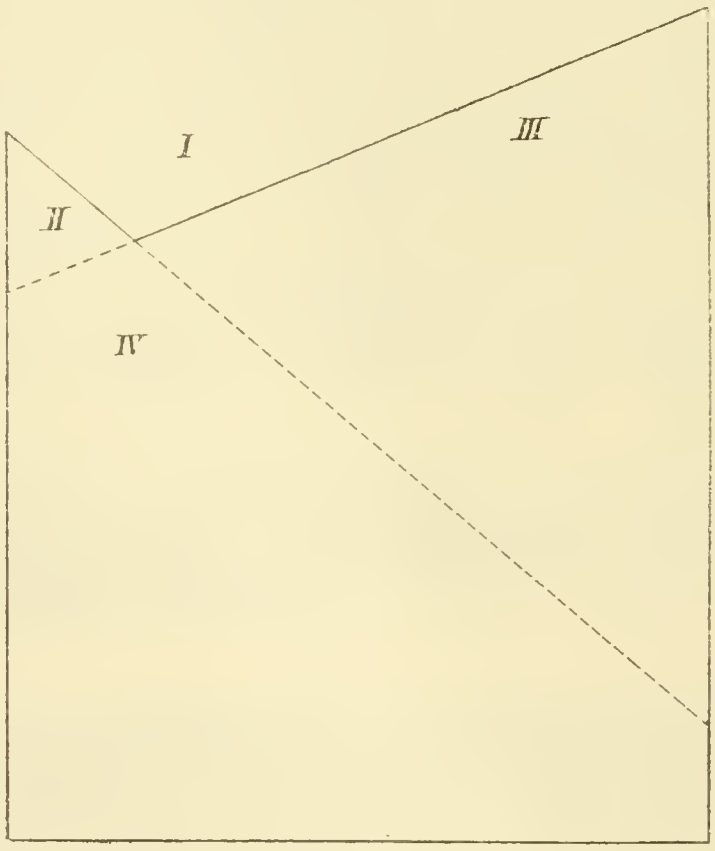

Fig. 7.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Das Zustandsfeld IV ist sehr groß, daher die häufige Unterkühlung.

Die Rolle des eutektischen Punktes bei der Ausscheidungsfolge ist dann deshalb keine bedeutende, weil der theoretische Fall, wie ihn zuerst Meyerhoffer unter I behandelte, sowohl bei natürlichen Gesteinen als auch bei künstlichen Schmelzen nur selten eintritt, da die in der dissoziierten Schmelze vorgehenden Reaktionen eintreten und auch die Unterkühlungen die tatsächliche Ausscheidungsfolge abändern.

Die Temperaturverhältnisse bei der Abkühlung sind von Bedeutung.

Bei den einfachen Verbindungen sind es vielleicht die von geringer Leitfähigkeit, deren Ausscheidung in der dissoziierten Lösung zuerst erfolgt, dann folgen die komplizierten Verbindungen, hiebei spielt teilweise die eutektische Mischung eine Rolle daneben die Unterkühlung, das Kristallisationsvermögen und die Kristallisationsgeschwindigkeit. Präexistierende Kristalle dienen als Impfmittel und können die Reihenfolge beeinflussen.

Wahrscheinlich ist die Differentiation der Gesteinsmagmen im direkten Zusammenhange mit der Dissoziation, die dissoziierten Gruppen sind zumeist Oxyde und Silikate, welche wir als Mineralien der Gesteine wieder finden. Andere dissoziierte Gruppen, wie FeO, Al_2O_3, MgO, Fe_2O_3 vereinigen sich bei der Abkühlung, denn in der Lösung finden noch Reaktionen statt. Differentiation und Mineralbildung haben dieselbe Ursache.

Vogt's Satz, daß die in überwiegender Menge vorhandenen Verbindungen zuerst kristallisieren, ist nur teilweise richtig und hat zahlreiche Ausnahmen wie Olivin, Magnetit. Rosenbusch's Regel der Kristallisationsfolge nach abnehmender Basizität ist mit einigen Ausnahmen im ganzen und großen doch ziemlich zutreffend, wenn auch der Grund nicht in der Basizität zu suchen sein wird, dagegen ist es nicht das Vorkommen in kleinen Mengen, sondern es sind andere Ursachen, welche bewirken, daß die akzessorischen Bestandteile sich zuerst ausscheiden.

Übersicht der Resultate.

1. Beim Zusammenschmelzen von kristallisierten Silikaten erleidet nur das höher schmelzende, nicht aber das niedrig

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

schmelzende eine Schmelzpunktserniedrigung. Der Schmelzpunkt des Gemenges ist bei verschiedenen Konzentrationen nicht sehr verschieden, meist liegt er in der Nähe der niedrig schmelzenden Komponente. Unter dem Mikroskop zeigt sich, daß der Vorgang zumeist ein Lösungsprozeß des schwer schmelzbaren Bestandteiles in dem leichter löslichen ist.

2. Gegenseitige Schmelzlösungen von Silikaten oder feste Lösungen derselben zeigen Schmelzpunktserniedrigungen (die aber nicht immer proportional der Konzentration sind) und einen eutektischen Punkt.

In der Schmelzlösung der Silikate treten infolge der Dissoziation der Silikatlösung Moleküle der einfachen Oxyde, dann Orthosilikate sowie auch andere kompliziertere Verbindungen auf. Bei der Abkühlung scheiden sich zuerst die einfachen Oxyde und Aluminate, dann die einfachen Silikate aus, hierauf folgen kompliziertere Silikate, wobei das Mengenverhältnis, verglichen mit dem eutektischen Gemenge, eine gewisse Rolle spielt, die aber durch zahlreiche andere Faktoren beeinträchtigt wird, insbesondere durch die Temperatur.

Die meisten Verbindungen scheiden sich erst bei 1150° und in einem Intervall bis zu 900°, wie die mikroskopische Beobachtung lehrt; der größere Teil scheidet sich im Zustande der Unterkühlung der Schmelze ab und deswegen ist der Einfluß der Übersättigung sehr groß, der der Schmelzpunkte dagegen ist kein großer, sondern nur ein indirekter, schon deshalb, weil die Unterschiede der Schmelzpunkte keine bedeutenden sind (mit wenigen Ausnahmen) und weil die erste Bildung von Kristallen, wie direkte Versuche zeigen, bei einer verhältnismäßig schon niedrigen Temperatur stattfindet.

Bei isomorphen Mischungen ist dagegen der Einfluß der Schmelzpunkte ein bedeutender.

Auch das Kristallisationsvermögen und die Kristallisationsgeschwindigkeit sind von Einfluß.

Wenn zwei Mineralien (oder ihre entsprechenden, synthetisch hergestellten Schmelzen) zusammengeschmolzen und wieder zur Erstarrung gebracht werden, so wird sich folgendes ergeben.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

I. Es bilden sich dieselben Mineralien wieder.

Dann können folgende Fälle eintreten.

1. Das in größerer Menge vorhandene Mineral scheidet sich zuerst ab nach der Regel der eutektischen Mischung (Meyerhoffer's Fall I).

2. Die beiden Mineralien scheiden sich abwechselnd oder gleichzeitig aus; dieser sehr häufige Fall tritt durch Unterkühlung ein oder überhaupt bei Mischungen, deren Mengenverhältnis nicht viel voneinander verschieden ist.

Durch Impfung läßt sich die Reihenfolge, wie sie aus 1 sich ergibt, umkehren.

3. Die Ausscheidungsfolge folgt nicht der größeren Menge, sondern eine der Verbindungen scheidet sich oft konstant zuerst ab. Dieser Fall ist nicht selten und kommt bei den einfachen, schwer löslichen Verbindungen vor, welche sich teilweise durch chemische Wechselwirkung aus der dissoziierten Lösung abscheiden.

II. Es bilden sich außer den ursprünglichen Verbindungen neue, infolge der Dissoziation der Lösung; oder eine der vorhandenen Verbindungen wandelt sich in eine andere um.

III. Nur eines der Mineralien scheidet sich aus.

1. In diesem Falle bleibt das zweite Mineral im Glase stecken. Durch Anwendung von Impfung kann dieses zur Ausscheidung gebracht werden. Die Reihenfolge der Ausscheidungen ist wie bei I, 1 oder aber auch wie bei 3, wenn das Kristallisationsvermögen und die Kristallisationsgeschwindigkeit des einen $= 0$ ist.

2. Die zweite Verbindung wird von der ersten vorherrschenden aufgenommen. Es bilden sich anomale Mischkristalle. Dieser Fall ist nur möglich, wenn die Proportionen von beiden Verbindungen sehr verschieden sind und ist im allgemeinen selten.